

# Studium av extraherbara näringsämnen i markprover med jonkromatografi och ICP-OES

Pro Gradu avhandling

Daniela Graeffe



Laboratoriet för Analytisk kemi

Åbo Akademi, Åbo, Finland

2018

Daniela Graeffe, 36665

[daniela.graeffe@abo.fi](mailto:daniela.graeffe@abo.fi)

Analytisk kemi

Handledare:

Rose-Marie Latonen

## Abstrakt

Vid analys av blomstermull och rodomull med jonkromatografi och induktivt kopplad plasma optisk emissionsspektrometri, ICP-OES, som analysmetoder, fås mycket olika resultat beroende på vilket extraktionsmedel som används vid extraktionen. I detta studium undersöktes blomstermull och rodomull med extraktionsmedlen vatten, Mehlich-3 och Olsen. Syftet är att undersöka vilket extraktionsmedel som passar bäst för extraktionen och analysen av dessa två prover.

Med jonkromatografi analyserades  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  och  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , där pH för lösningen avgör om P förekommer i formen av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  eller  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Vid analysen av både blomster- och rodomullen kan man märka att det förekommer stora skillnader i hur stora koncentrationer av jonerna det går att extrahera med de olika medlen. Vatten lämpar sig bäst som extraktionsmedel för extraktion av  $\text{NO}_3^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$ , medan Mehlich-3 för fosforföreningen. Detta gäller för både blomster- och rodomullen. Fastän Mehlich-3 anses enligt olika undersökningar vara det bästa multi-elementextraktionsmedlet kan man inte analysera  $\text{NO}_3^-$  på grund av att extraktionsmedlet innehåller höga koncentrationer av  $\text{NO}_3^-$ . Vid analys av  $\text{NO}_3^-$  lämpar sig andra extraktionsmedel bättre. Extraktionsmedlet Olsen anses lämpa sig bäst för extraktion av fosforhaltiga joner och föreningar. I detta fall fungerade Mehlich-3 bättre för att ingendera av mullen är kalkhaltiga.

Elementen P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mo och Zn analyserades med ICP-OES. Vid analysen av blomstermull och rodomull med vatten, Olsen och Mehlich-3 som extraktionsmedel kan man märka att de största extraherade koncentrationerna av elementen fås med Mehlich-3-extraktionsmedlet. Till de element som extraheras bäst med Mehlich-3 räknas Ca, Cu, Fe, Mg och P. För K och S lämpar sig vatten bäst som extraktionsmedel. Från jonkromatografianalysen kunde man märka att vatten lämpar sig bäst för extraktion av  $\text{SO}_4^{2-}$ , så man kan se att vatten fungerar bäst som extraktionsmedel för de element och joner som är vattenlösliga.

I den didaktiska delen av avhandlingen utvecklades ett laboratoriearbete för ämneskursen analytisk kemi. Laborationen har en vardagskoppling, för att studerandena ska få en inblick i hur vissa begrepp hänger ihop och hur de tillämpas. Studerandena som utförde laborationen ansåg till största delen att man inte behöver ändra på den nya arbetsbeskrivningen. Man kan tillägga lite tilläggsinformation, men grunden är bra som den är. Studerandena ansåg också att svårighetsgraden var passlig, fastän det förekom svårigheter vid rapportskrivandet. Studerandena önskar också att

läraren ska vara aktivt med vid laborationstillfällen, och ha en aktiv roll, men läraren ska inte hjälpa till för mycket.

# Förord

Pro gradu-arbetet har utförts vid Laboratoriet för Analytisk kemi vid Åbo Akademi under ledning av Rose-Marie Latonen.

Jag vill börja med att tacka Rose-Marie Latonen för all hjälp, handledning och uppmuntran under hela processens gång. Jag vill också tacka Luis Bezerra för all hjälp med det praktiska med instrumenten och tolkningen av data. Tack också Berit Kurten-Finnäs som har hjälpt och gett stöd med den teoretiska didaktiska delen i avhandlingen. Tack också till er andra på Analyten som hjälpt till vid behov. Sist men inte minst vill jag tacka mina föräldrar, syskon och vänner för att ni har orkat lyssna på mig under denna tid och uppmuntrat vid behov.

Åbo 18.1.2018

A handwritten signature in blue ink that reads "Daniela Graeffe". The signature is written in a cursive, flowing style.

# Innehållsförteckning

<b>ABSTRAKT .....</b>	<b>I</b>
<b>FÖRORD.....</b>	<b>III</b>
<b>INNEHÅLLSFÖRTECKNING .....</b>	<b>IV</b>
<b>1. INLEDNING.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORI.....</b>	<b>3</b>
2.1. Markanalys.....	3
2.2. Provtagning.....	3
2.2.1. Provtagningsmetoder .....	4
2.2.1.1. Enkel slumpmässig provtagning .....	4
2.2.1.2. Stratifierad stickprovtagning.....	5
2.2.1.3. Systematisk provtagning .....	6
2.2.1.4. Sammansatt provtagning.....	7
2.2.1.5. Geostatistik.....	7
2.3. Provhantering.....	8
2.3.1. Val av extraktionsmedel .....	9
2.4. Analysmetoder för markprov .....	10
2.4.1. Jonkromatografi.....	10
2.4.2. ICP-OES .....	13
2.4.3. ICP-MS.....	15
2.4.4. Atomabsorptionsspektroskopi .....	16
2.4.5. UV-vis spektrometri .....	17
<b>3. EXPERIMENTELL DEL .....</b>	<b>19</b>
3.1. Kemikalier .....	19
3.1.1. Extraktionsmedel .....	19
3.1.2. Standardlösningar .....	19
3.1.2.1. Blomstermullanalys .....	19
3.1.2.2. Rodomullanalys .....	21
3.1.3. Elueringsmedel .....	22
3.2. Provhantering.....	22
3.3. Analys.....	24
3.3.1. Jonkromatografi.....	24
3.3.2. ICP-OES .....	24
<b>4. RESULTAT OCH DISKUSSION .....</b>	<b>25</b>

<b>4.1. Blomstermullanalys .....</b>	<b>25</b>
4.1.1. Extraktion med vatten.....	25
4.1.2. Extraktion med Olsen .....	27
4.1.3. Extraktion med Mehlich-3 .....	30
<b>4.2. Rodomullanalys.....</b>	<b>33</b>
4.2.1. Extraktion med vatten.....	33
4.2.2. Extraktion med Olsen .....	35
4.2.3. Extraktion med Mehlich-3 .....	37
<b>4.3. Betydelsen av extraktionsmedlet .....</b>	<b>40</b>
 <b>5. DIDAKTISK DEL.....</b>	 <b>42</b>
<b>5.1. Kopplingen av kemin till vardagen .....</b>	<b>42</b>
<b>5.2. Utveckling av ett laborationsarbete för ämneskursen analytisk kemi.....</b>	<b>44</b>
5.2.1. Arbetsbeskrivning.....	44
5.2.2. Frågeformulär .....	46
5.2.3. Förbättringsförslag till arbetsbeskrivning.....	48
 <b>6. SLUTSATSER.....</b>	 <b>50</b>
 <b>REFERENSER .....</b>	 <b>51</b>
 <b>BILAGOR.....</b>	 <b>54</b>
<b>Bilaga 1.....</b>	<b>54</b>
<b>Bilaga 2.....</b>	<b>56</b>
<b>Bilaga 3.....</b>	<b>57</b>

# 1. Inledning

Växtligheten behöver olika näringsämnen för att kunna växa. Dessa nödvändiga näringsämnen upptas från jordmånen. Näringsämnen delas in i olika grupper beroende hur viktiga de är. Till de primära makronäringsämnena räknas N, P och K. Dessa tre näringsämnen förekommer oftast i olika gödslingsprogram. Dessutom behöver växterna elementen N, P och K i de högsta koncentrationerna jämfört med andra näringsämnen [1, 2]. Till de sekundära näringsämnena räknas Ca, Mg och S. Jämfört med de primära makronäringsämnena så behöver växterna mindre mängder av dessa element för att kunna växa. För att kontrollen av utsläpp i omgivningen har blivit strängare, så har de sekundära näringsämnenas betydelse ökat i gödslingsprogrammen. Gödseln innehåller mer av till exempel S jämfört med när kontrollen av utsläppen  $\text{SO}_2$  inte var lika sträng. Då kontrollen av utsläppen inte var lika sträng förekom det mer sura regn, och marken fick S från regnen. Men när kontrollen av utsläppen blivit strängare måste växterna få S på andra sätt, vilket gör att marken måste gödslas [1, 2]. B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo och Zn behövs i liten utsträckning för växtligheten, men de är lika nödvändiga som de andra näringsämnena. Dessa sju element kallas för mikronäringsämnen [1, 2].

Växterna upptar dock inte dessa näringsämnen i sin grundämnesform, utan rötterna absorberar dem som joner i någon form. N och S förekommer i jordmånen som  $\text{NO}_3^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  och upptas då i dessa former, medan P förekommer som  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  eller  $\text{HPO}_4^{2-}$  beroende på jordmånens pH [3]. Det är viktigt att veta koncentrationen av de olika näringsämnena i jordmånen så man vet hur man ska behandla den. Hur ska jordmånen gödslas eller har den kontaminerats efter en olycka? Därför används det olika analysmetoder beroende på vad man vill ha data på.

Det är viktigt att veta koncentrationen för de olika näringsämnena i jordmånen, för då får man veta hur man ska behandla marken. Då man analyserar jordmånen finns det olika sätt att välja provtagningspunkter från det analyserade området. Det går att välja mellan enkel slumpmässig provtagning, stratifierad stickprovtagning, systematisk provtagning, sammansatt provtagning och geostatistik, som tillämpar matematiska modeller. Man väljer provtagningsmetod utgående från hur exakta resultat man vill ha och vad det är som ska analyseras [1-8].

Vid provbehandlingen är det viktigt att man behandlar provet på rätt sätt, så att resultaten blir tillförlitliga. För att kunna analysera näringsämnena extraherar man det fasta provet. Vid extraktionen är det viktigt att man väljer rätt extraktionsmedel beroende på provets egenskaper,

såsom pH. Mehlich-3 anses i många fall vara det bästa medlet, men Olsen föredras då provet är mycket basiskt och kalkhaltigt. Det är inte bara valet av extraktionsmedel som är viktigt utan analysmetoden avgör vilken information man får. Principerna för jonkromatografi, induktivt kopplat plasma optisk emissionsspektrometri, induktivt kopplad plasma masspektrometri, atomabsorptionsspektroskopi och UV-vis spektrometri är olika och därmed får man olika data [8-25].

Kemiundervisningen på olika stadier har under de senaste åren stött på olika problem. Kurserna och läroplanen är fullpackad med material, vilket har lett till att fakta har blivit isolerade från sina vetenskapliga ursprung. Undervisningen är upplagd på ett sådant sätt att eleverna inte kan binda samman de olika begreppen, utan de lär sig lösryckta saker. En lösning till detta problem är helhetsskapande undervisning, i vilken man behandlar ett större tema utgående från vår omgivning och vardag. Till ämneskursen analytisk kemi utvecklades en laboration med avsikten att den skulle ha en koppling till omgivningen och ett nära relaterande problem [27-30].



## **2. Teori**

### **2.1. Markanalys**

Ett antal olika analyser kan utföras på markprover, beroende på vad man är ute efter. Jorden levererar de flesta näringsämnen till växterna via deras rotsystem. Växternas rötter extraherar näringsämnena från jorden under en lång tid [4]. Det tar ungefär två till tre månader för de flesta årliga grödor och flera år för fleråriga grödor att få näringsämnena från jorden. När man extraherar dessa näringsämnen från jordprovet i ett laboratorium, för att få reda på jordens leveranskapacitet för näringsämnena, tar analysen endast några minuter. Man gör detta genom att blanda markprovet med ett starkt extraktionsmedel, som i de flesta fall är en syra eller en kombination av flera syror [4]. Jorden reagerar med extraktionsmedlet vilket leder till att näringsämnena frigörs. Lösningen, som innehåller de extraherade näringsämnena, filtreras och koncentrationen för varje näringsämne analyseras och räknas [4].

Traditionellt har man använt olika laborationsmetoder av kemisk extraktion för att få reda på tillförseln av näringsämnen till växter. Dessa extraktionsmetoder avlägsnar selektivt olika grupper av näringsämnen från markprovet, varefter det uppskattas hur mycket näringsämnena växterna har tillgång till eller om näringsämnenas koncentration orsakar skada för omgivningen [5]. Förhållandet mellan andelen extraherade näringsämnen och verklig upptagning av näringsämnen av växter är beroende av markens egenskaper, såsom pH, andel organiskt material, konsistens, koncentration av karbonater i jorden och jordbruksmetoder [5].

### **2.2. Provtagning**

Det mest kritiska steget i markanalys är provsamlandet. En markanalys kan endast vara lika bra som det prov som anländer till laboratoriet [4]. Man analyserar ju endast en bråkdel av den jord som området består av och denna mängd ska representera hela analysområdet.

Den bästa tidpunkten för provtagningen är tidig vår, direkt efter frosten, före man sår åkern eller gödslar fälten. Provtagningen kan också göras på hösten efter skörden ända tills tjälen sätter sig [6]. Om man vill analysera jorden under växtsäsongen så ska man se till att gödslingen inte påverkar provet. Provet tas i så fall från ett sådant ställe på åkern eller fältet som är ogödslat [6].

När man tar sitt prov från marken ska man se till att man tar från samma djup på alla provpunkter. Om man undersöker halter på olika djup ska man naturligtvis ta proven från olika djup. Man tar

provet från ett odlingsdjup som är mellan 15 och 20 cm djupt eller från växternas effektiva rotbildningsdjup [4]. Om man tar prover lägre ner i marken än detta så utvärderar man ackumulationen av salter eller nitrat. Om man analyserar ett område flera gånger lönar det sig att ta proven från samma djup, så att man kan övervaka förändringar under en längre tid [4].

När man tar upp sitt prov med ett provtagningsföremål ska man med ögonmått se till att man får bort onödiga stenar, skräp och bottenjord före man placerar jorden i ett förvaringskärl [6]. Man ska också numrera kärlen så att man vet från vilken provtagningspunkt man tagit provet. På så sätt kan man jämföra resultaten med de numrerade provtagningspunkterna, som utmärkts på en karta [6].

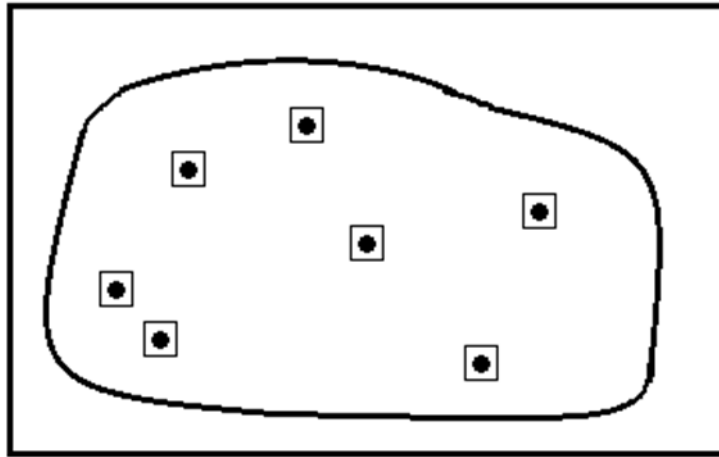
### **2.2.1. Provtagningsmetoder**

Vid provtagningen finns det olika alternativ för hur man kan välja provtagningspunkterna. Beroende på metoden får man fram olika data, som sedan representerar någon speciell information för det analyserade området [7]. Det finns enkel slumpmässig provtagning, stratifierad stickprovtagning, systematisk provtagning och sammansatt provtagning. Dessutom finns det geostatistik, som tillämpar matematiska modeller.

#### **2.2.1.1. Enkel slumpmässig provtagning**

Enkel slumpmässig provtagning (eng. simple random sampling) är den enklaste metoden [8]. Metoden går ut på att man slumpmässigt väljer punkter från det analyserade området, se figur 1. Denna metod leder till att man har ofantligt många kombinationer av provpunkter att välja mellan, och endast provets storlek begränsar kombinationsantalet [7, 8]. Denna provtagningsmetod utförs genom att man vid varje provtagningsstillfälle säkerställer att valet av en viss punkt inte påverkas av andra provtagningspunkter. Detta gör man enklast genom att numrera varje punkt på det analyserade området och dra lott om vilka punkter som analyseras [7]. Detta betyder att varje punkt har en lika stor sannolikhet att bli vald, och de tidigare valen påverkar inte följande val av provtagningspunkter [38].

Det bästa sättet att bestämma provtagningsplatserna för det analyserade området är att man går till området först efter att man har bestämt sina provpunkter. På detta sätt undviker man all personlig förspänning i samband med provläget och provtagningen [7]. För områden som är mindre än 0,5 ha och som har ett homogent landskap kan det räcka med att man endast tar fem till tio prov. För större områden eller områden som är mycket heterogena till sin natur kan man vara tvungen att ta upp till 25 prov [7].



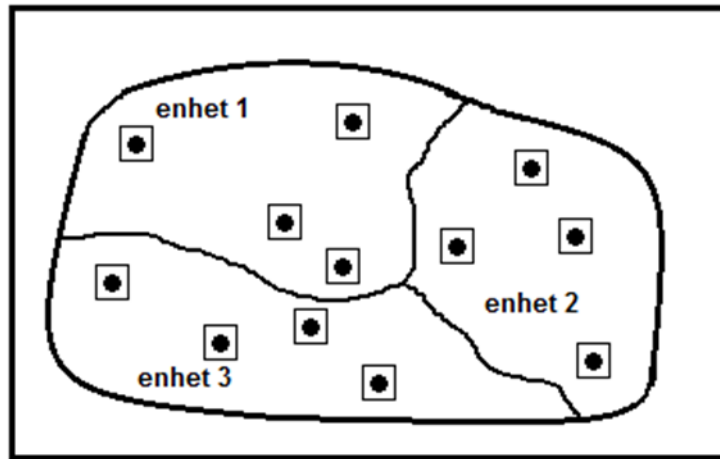
**Figur 1.** Karta över provområdet, från vilket man valt provpunkter med enkel slumpmässig provtagning.

Enkel slumpmässig provtagning ger uppskattningar av ett medelvärde och sant medelvärde för området, men man får inte tillräcklig information om distributionsmönstren för provtagningsområdet [7]. Metoden lämpar sig bra för områden som har en homogen jordmån, men om man vet att fallet inte är detta så lämpar sig de andra provtagningsmetoderna antagligen bättre [8].

#### **2.2.1.2. Stratifierad stickprovtagning**

Stratifierad stickprovtagning (eng. stratified random sampling) tillämpas oftast på områden som är mycket heterogena [8]. Metoden går ut på att man börjar med att dela in det totala området i mindre enheter, varefter man slumpmässigt tar prover från varje enhet enligt samma princip som i enkel slumpmässig provtagning, se figur 2 [7]. Stratifierad stickprovtagningsmetod används då man vill redogöra för varje enhet skilt eller då man vill öka på noggrannheten över hela området. Då man tillämpar metoden ska man se till att enheterna inte täcker över varandra, men man ska inte heller lämna något område utanför; enheternas totala area ska vara samma som hela områdets area [7].

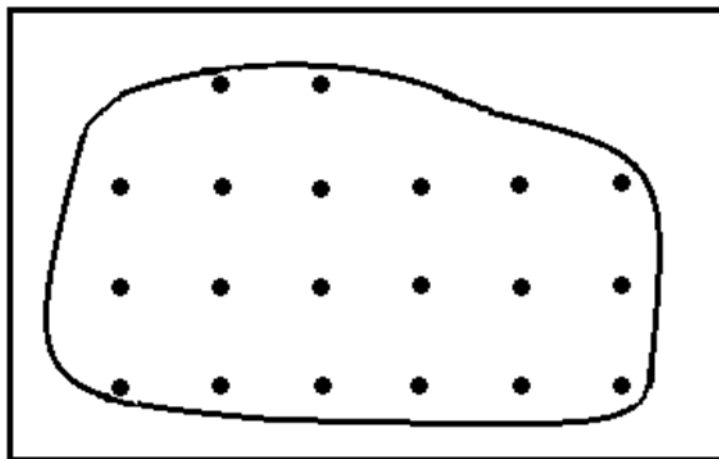
För att man ska få noggrannare uppskattningar över området, jämfört med enkel slumpmässig provtagning, så ska stratifieringen ske på ett sådant sätt att provenheterna är mer homogena än vad hela provområdet är [6]. Grunden för effektiv stratifiering kan vara topografi, typ av vegetationskåpa eller jord, eller koncentration av kontamineringsämnen. Denna metod kan kräva mycket förarbete för att fastställa de olika enheterna, men fördelarna är ofta värda det. Den ökade homogeniteten av provet leder till mer noggranna resultat med denna provtagningsmetod [7]. Dessutom kan man jämföra resultaten av enheterna med varandra. Denna provtagningsmetod passar bäst för områden som ska undersökas för första gången [6].



**Figur 2.** Karta över det stratifierade provområdet med provtagningspunkter.

### 2.2.1.3. Systematisk provtagning

Systematisk provtagning (eng. systematic or grid sampling) går ut på att man försöker se till att man fullständigt täcker hela jorden på området på ett systematiskt vis [8]. Provpunkterna följer ett enkelt mönster och är separerade från varandra med ett bestämt avstånd, se figur 3 [7]. På grund av detta är det lättare att lokalisera provpunkterna jämfört med slumpmässig provtagning. Fastän provtagningsmönstret är bestämt på förhand så ska den första punkten bestämmas slumpmässigt [7]. När den första punkten är bestämd är det lätt att hitta de följande punkterna. Det lönar sig att ta 7-15 stycken prover från en linje och om man till exempel tillämpar denna provtagningsmetod för finska åkrar rekommenderas det att marken analyseras vart tredje år [6].



**Figur 3.** Karta över provområdet med provpunkter som har blivit valda enligt systematisk provtagning.

Det förekommer också kritik mot systematisk provtagning. För det första anses det att noggrannheten minskar jämfört med enkel slumpmässig provtagning eller stratifierad provtagning då provpunkterna har ett regelbundet mönster [7]. För att lösa detta problem kan man minska på

avståndet mellan punkterna och på så sätt öka på antalet provpunkter. Men med systematisk provtagning, så kan provpunkterna vara mer jämnt fördelade på området jämfört med enkel slumpmässig och stratifierad provtagning och på så vis kan man i vissa fall få bättre resultat [8]. För det andra är det svårare att uppskatta provtagningsfel från själva provet då systematisk provtagning tillämpas [7].

#### **2.2.1.4. Sammansatt provtagning**

Sammansatt provtagning (eng. composite sampling) används då man endast är ute efter ett medelvärde för jordegenskaperna för ett visst område [7]. Ett antal slumpmässigt valda jordprover som representerar områdets jord blandas ordentligt till en sammansatt blandning. Denna blandning delas sedan i delblandningar som analyseras skilt. Denna provtagningsmetod kan endast användas för undersökning av egenskaper som inte påverkas av fysiska störningar, mestadels biologiska och kemiska egenskaper [4, 7].

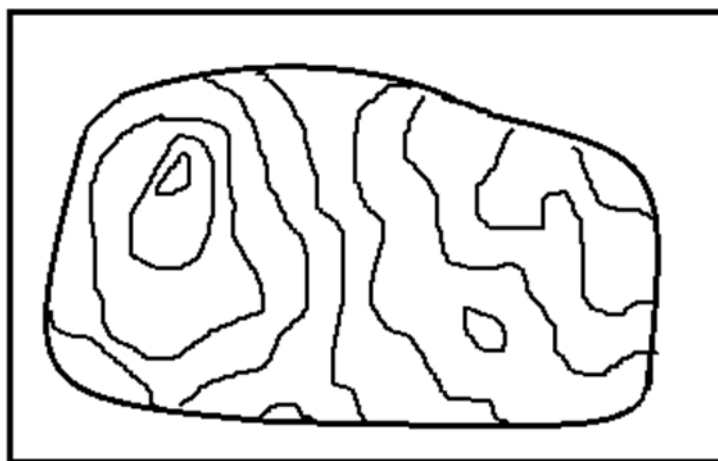
Den grundläggande tanken bakom denna metod är att analysen av blandningen ger en giltig uppskattning av medelvärdet, som också kunde fås om man tar medelvärdet av de olika provpunkternas resultat [8]. Antalet provpunkter som krävs för att bestämma medelvärdet av sammansättningen beror på variationer i jordens sammansättning, områdets storlek och på den önskade nivån av konfidens [4, 7].

Det är viktigt att komma ihåg att man endast mäter ett medelvärde, och man inte kan uppskatta variansen av medelvärdet eller noggrannheten med vilken undersökningen kan utföras [7, 8]. Denna provtagningsmetod kan användas i samband med stratifierad provtagning. Detta betyder att man börjar med att dela in området i mindre enheter och sedan mäter man ett medelvärde för varje enhet. Medelvärdena man får för de olika enheterna kan sedan jämföras, och man kan bestämma medelvärdet, standardavvikelsen och annan statistik för jordegenskaperna för detta område [7].

#### **2.2.1.5. Geostatistik**

Geostatistik (eng. geostatistics) tar i beaktande att största delen av jordegenskaperna varierar kontinuerligt ju längre man går från en viss punkt. Provtagningspunkter nära varandra har liknande egenskaper medan punkter längre från varandra inte är lika beroende av varandra [7]. Denna egenskap kallas rumsberoende. Geostatistik är en vetenskap som tillämpas av olika metoder för att möjliggöra analysen, utvärderingen eller karakteriseringen av spatialt korrelerade data.

En geostatistisk analys är en tvåstegsprocess. Först utvecklar man en modell som beskriver rumsberoendet mellan en plats, vars värden för jordegenskaperna beräknas, och data för de erhållna provtagningspunkterna med olika avstånd till den bestämda platsen [7]. Datapunkter nära provtagningsplatsen kommer att vara nära relaterade och ha ett större inflytande på varandra. Detta betyder också att datapunkter som ligger längre från den aktuella provtagningspunkten inte kommer att relatera lika mycket och på så sätt har de inte ett så stort inflytande på varandra. Denna modell, som beskriver beroendet mellan punkter nära och långt från varandra, brukar kallas för semi-variogram [7]. Det andra steget går ut på att man bestämmer värden för olika punkter på området som ska studeras och dessa korreleras sedan till varandra och till andra provpunkter [7]. Figur 4 visar ett exempel på hur olika punkter kan vara beroende av varandra. Kartorna kan se olika ut beroende på vilka egenskaper man undersöker. Man kan till exempel göra kartor över jordens pH eller nitratkoncentrationer.



**Figur 4.** Ett exempel på en karta som är gjord med geostatistisk analys på ett provtagningsområde.

### 2.3. Provhantering

När man har transporterat provet till ett laboratorium, vilket ska ske så snabbt som möjligt, borde provet låtas lufttorka i två till tre dagar. För att göra detta ska man sprida ut markprovet på ett rent, torrt och varmt ställe. Om man torkar markprovet i till exempel en ugn så kan provets kemiska egenskaper förändras [4]. Om det inte finns möjlighet att torka provet direkt kan man också förvara provet i en fryn under en längre period. När provet är nerfrysad förändras inte dess egenskaper. Före provet extraheras ska det homogeniseras, för att man ska få likadana resultat vid parallella analyser av samma prov. Om provet dessutom finfördelas har man en större provyta att utföra extraktionen på. Genom att extrahera provet kan man få reda på koncentrationen av näringsämnen som växterna har tillgång till. Beroende på vissa av provets egenskaper väljer man ett lämpligt extraktionsmedel.

### 2.3.1. Val av extraktionsmedel

Det finns olika extraktionsmedel men i olika undersökningar har man kommit fram till att Mehlich-3 lämpar sig mycket bra som extraktionsmedel då man vill extrahera sur jord. Extraktionsmedlet har fått sitt namn enligt Dr. Mehlich som utvecklade medlet på 1980-talet. Mehlich-3 modifierades utgående från den tidigare versionen, Mehlich-2. I basisk omgivning får man inte lika bra resultat [9]. Detta betyder att man ska ta i beaktande markprovets pH [10]. Förhållandet mellan de extraherade elementen och växternas upptagning av näringsämnen visar att Mehlich-3 är överlägsen jämfört med vissa andra medel [11]. Extraktionsmedlet svarar bra till förändringar i mark- och miljöförhållanden, då man mäter de tillgängliga näringsämnena för växterna [10]. Mehlich-3 anses vara ett multinäringsämnesextraktionsmedel, då det samtidigt extraherar flera näringsämnen, både mikroelement och makronäringsämnen [10, 11]. Detta betyder att man inte behöver använda flera olika extraktionsmedel utan ett räcker [11].

Extraktionsmedlet Olsen utvecklades ursprungligen för kalkhaltig jordmån, men man har märkt att medlet också lämpar sig relativt bra för extraktion av sur jord [9]. Medlet har fått sitt namn av S. T. Olsen som utvecklade extraktionsmedlet på 1950-talet. Fast extraktionsmedlet lämpar sig bra för extraktion av sur jord, så används det dock fortfarande mest för analys av kalkhaltig, basisk och neutral jordmån då man analyserar fosforhalter i jordmånen [4]. Vid en jämförelse för sju olika extraktionsmedel, märktes det att Olsen-extraktionsmedlet fungerar bäst för extraktion av P [11]. Fastän Mehlich-3 är ett multielementextraktionsmedel, så fungerar det inte så bra vid höga fosforkoncentrationer och av denna orsak lönar det sig att tillämpa Olsen-extraktionsmedlet framför Mehlich-3 [5, 11].

Fastän kemisk extraktion har visat sig vara ett bra verktyg vid uppskattningen av koncentrationerna av de tillgängliga näringsämnena för växtligheten så är den största begränsningen att uppskattningarna endast är ett index på den verkliga tillgängligheten under växstsäsongen [5]. Extraktionsmedlen kan också mobilisera fraktioner av näringsämnen som inte är tillgängliga för växtligheten under växstsäsongen, vilket leder till överskattningar av tillförseln. Det kan också hända att extraktionsmedlet inte extraherat något näringsämne från provet som blir tillgängligt först under växstsäsongen, vilket leder till underskattningar [5].

## **2.4. Analysmetoder för markprov**

Man väljer analysmetod utgående från vilka kemiska egenskaper markprovet har och vad det är man vill undersöka. För att jordmånen har olika egenskaper på olika ställen så kan man få felaktiga resultat om man använder någon metod som inte passar för den analyserade jordmånen. Metoden kan dock lämpa sig hur bra som helst för jordmånen på ett annat ställe [4]. Av dessa orsaker är det viktigt att välja rätt analysmetod. Förutom att markprover från olika ställen har olika egenskaper så får man också olika information beroende på vilken analysmetod man väljer.

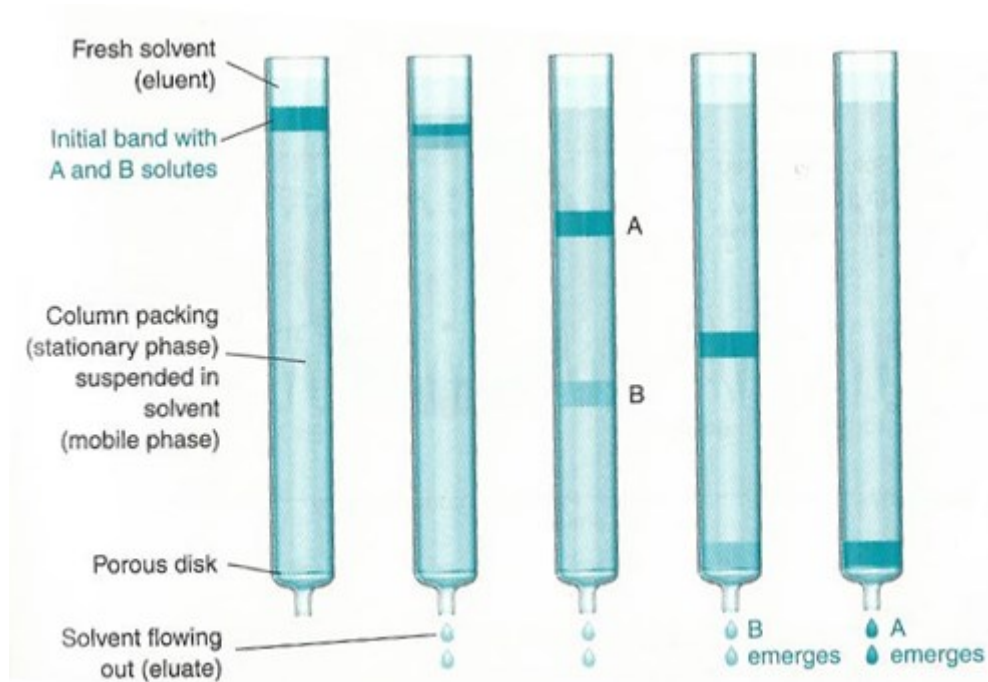
### **2.4.1. Jonkromatografi**

Jonkromatografi är en separations- och analysteknik av joner, men det går också att separera och analysera polära föreningar [12, 13]. Den stationära fasen består av laddade områden som åstadkommer växelverkningar med provjonerna i den mobila fasen. Jonerna separeras utgående från hur starkt de binder till den stationära fasen. Det förekommer både anjonkromatografi och katjonkromatografi, beroende på hurdan laddning den stationära fasen har [12-15].

Fördelarna med jonkromatografi är dess selektivitet. Jonerna har olika selektivitetskoefficienter, vilka tillämpas för att förutse vilken jon som kommer att växelverka starkast med den stationära fasen och vilken jon som inte växelverkar lika starkt utan kommer att passera kolonnen snabbare. Detta kan ses i figur 5 [14]. Jonkromatografi är också en mycket känslig analysmetod, det går att detektera mycket låga koncentrationer, till och med koncentrationer ner till nanomolar [14].

Effektivitet, kapacitet och selektivitet är viktiga begrepp för alla kromatografiska tekniker, också för jonkromatografi [16]. Om systemet är effektivt så märks det i kromatogrammet. I kromatogrammet kan man se smala och höga toppar som inte överlappar varandra. Dessutom har ett effektivt system bra känslighet. Systemets effektivitet styrs genom valet av kolonn och andra komponenter i flödessystemet [16]. Systemets kapacitet innebär kolonnens förmåga att binda provjoner. Också retentionstiderna för jonerna påverkar kapaciteten. När man syftar på systemets selektivitet menar man hur bra förmåga separationssystemet har att utföra separation mellan de olika provjonerna [16]. Selektiviteten beror på växelverkan mellan separationskolonnens kemiska och fysikaliska egenskaper och valet av elueringsmedel i förhållande till vilka joner som ska separeras.

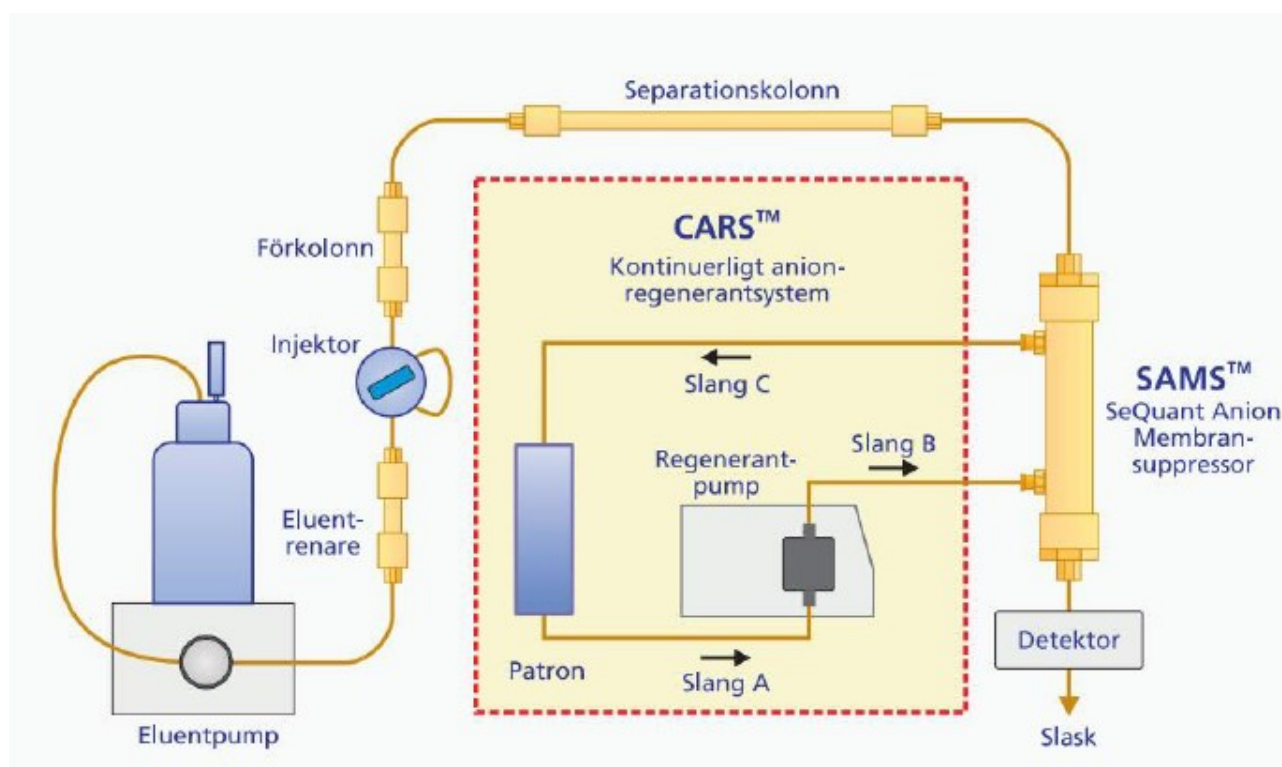




**Figur 5.** Jonerna A och B befinner sig i en jonkromatografikolonn. A har en större växelverkan till den stationära fasen jämfört med B. Detta leder till att A och B kommer att transporteras i kolonnen med olika hastigheter och separeras. B kommer att rinna ut först ur kolonnen medan A kommer ut senare [15].

Eluentens uppgift i jonkromatografi är att transportera provet genom systemet. Dessutom påverkar elueringsmedlet selektiviteten i separationen av provjonerna [16]. Eluenten är en vattenlösning av en eller flera salter. Oftast använder man en karbonatelucent eller hydroxideluent. Valet av eluent beror på vilka joner som ska separeras och hurdan kolonn man använder [16]. Karbonatelucent används traditionellt vid analys av anjoner. Eluenten framställs från karbonat- och vätekarbonatsalter. Fördelen med denna eluenttyp är att den totala jonstyrkan och förhållandet mellan de envärda,  $\text{H}_2\text{CO}_3^-$ , och tvåvärda,  $\text{HCO}_3^{2-}$ , jonerna kan varieras för att optimera provjonernas retentionstider [16]. Om man använder sig av en hydroxideluent vid analysen omvandlas eluenten till vatten i suppressorn. Detta leder till att man får en mycket låg bakgrundskonduktivitet i detektorn. Man måste dock skydda eluenten från luft, för att koldioxiden som finns i luften lätt absorberas av den basiska eluenten. Koldioxiden reagerar till karbonat med hjälp av hydroxidjonerna i eluenten, vilket leder till att bakgrundskonduktiviteten ökar [16].

De viktigaste komponenterna i en jonkromatograf är separationskolonnen, suppressorkolonnen och konduktivitetsdetektorn. Funktionsprincipen för en anjonkromatograf kan ses i figur 6.

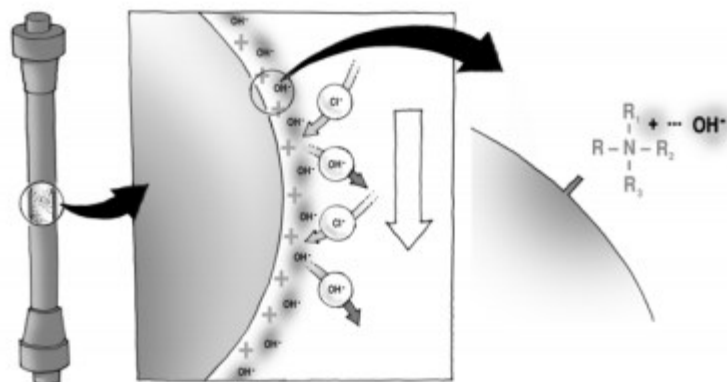


**Figur 6.** Funktionsschemat för ett anjonkromatografi-instrument med suppressor [17].

Jonerna i provet transporteras med eluenten till separationskolonnen. Om man analyserar anjoner kommer anjonerna i provet att växelverka med kolonnens stationära fas, som är positivt laddad, och man får en separation, vilket kan ses från figur 7. I motsats kommer katjoner att växelverka med en negativt laddad stationär fas då man analyserar katjoner [12, 16]. De olika kolonntyperna har gemensamt det att de har laddade funktionella grupper, eller jonbytesgrupper, vars uppgift är att utföra själva separationen. I anjonkromatografi består den stationära fasen av kvartenära ammoniumföreningar,  $R_4-N^+$ , medan katjonkromatografi består den stationära fasen av metyl eller hydroxyetyl [12, 13].

När jonerna anländer till suppressorn kommer eluenten och jonerna att omvandlas så att jonerna kan detekteras. Suppressorns uppgift är att minska på bakgrundskonduktiviteten hos eluenten men också att öka på känsligheten hos jonerna som analyseras [12, 16, 17]. Eftersom eluentens koncentration i de flesta fall är högre än med provjonernas koncentrationer så sker det ett jonbyte i suppressorn. Om man analyserar anjoner är suppressorkolonnens katjonbytare i syraform, medan man i katjonanalyser har anjonbytare i basisk form. Då man analyserar anjoner, så är eluentens koncentration mycket högre än provjonernas koncentration, vilket skulle leda till att de inte skulle detekteras. Då provjonerna och jonerna från eluenten når suppressorn, binds eluentens katjoner till

suppressorns film.  $\text{H}^+$  bildar  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , med låg konduktivitet, där  $\text{H}^+$  fås från  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Allt detta leder till att anjonerna i provet kan detekteras [13, 15].



**Figur 7.** Separationsprocessen i en anjonkromatografikolonn, där provjonerna binder olika starkt till den positivt laddade stationära fasen varefter de elueras av eluenten [16].

Oftast används en konduktivitetsmätare som detektor i ett jonkromatografi-instrument och man mäter den elektrolytiska ledningsförmågan för provjonerna [15, 16]. Konduktiviteten är proportionell mot jonernas koncentration och på så sätt kan man bestämma provets koncentration.

Jonkromatografi kan användas vid analys av joner i markprover, då man först extraherar jonerna till en lösning som sedan analyseras. För att man inte direkt kan analysera det fasta markprovet, utan man extraherar provet först, får man inte reda på den totala koncentrationen av de analyserade jonerna. Extraktionen är aldrig fullständig.

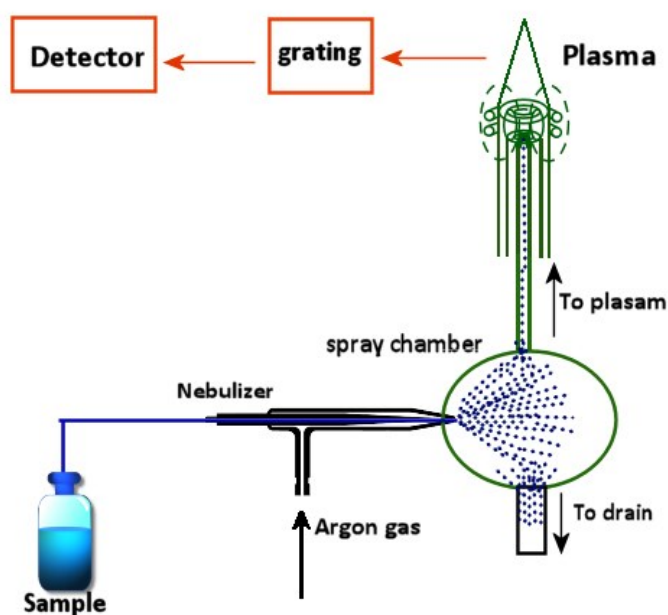
## 2.4.2. ICP-OES

Induktivt kopplad plasma optisk emissionsspektrometri, härfter ICP-OES, är en av de mest mångsidigt tillämpade analysmetoderna för analys av oorganiska element i en lösning [12, 18]. ICP-OES är en metod som baserar sig på optisk emissionsspektrometri och metoden jämförs ofta med atomabsorptionsspektrometri, se avsnitt 2.4.4. Ett ICP-OES-instrument består av en ljuskälla, en spektrometer, en detektor och en databehandlingsenhet.

Plasmat är en gasblandning med en hög koncentration av katjoner och elektroner, så att deras nettoladdning ändå är noll. I argonplasma, som oftast används i ICP-OES, är det argonjoner och elektroner som fungerar som de ledande elementen, fastän det finns lite katjoner från provet [12, 17].

För att generera plasmat tillförs argongasen först till en larmspole, varefter en högfrekvent elektrisk ström appliceras till arbetsspolen vid brännarrörets spets [12, 17, 18]. Argongasflödet i spolen är mellan 5 och 20 ml/min [17]. Genom att använda det elektromagnetiska fältet som skapas i brännarröret av den högfrekventa strömmen joniseras argongasen och plasmat genereras. Detta plasma har hög elektrondensitet och temperaturen kan vara upp till 10 000 K [12, 17]. Energin från plasmat exciterar jonerna i provet.

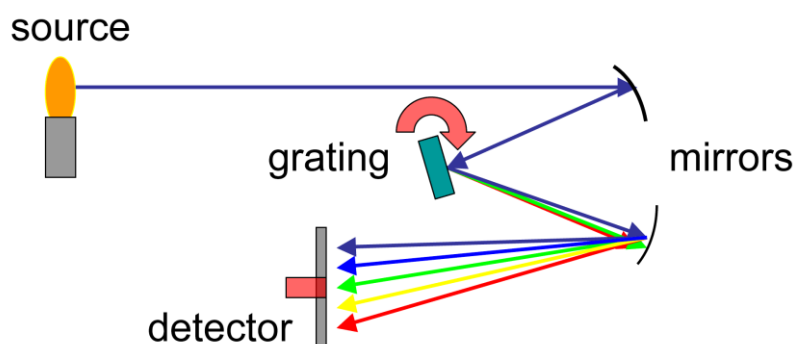
Om provet är en lösning kommer denna lösning att sugas upp i en nebulisator via ett tunt kapillärrör. Lösningen kommer sedan att föras in i plasmat som en finfördelad aerosol, där den sedan exciteras [12, 17]. I figur 8 kan man se hur provet introduceras till ett ICP-OES-instrument med en nebulisator. Om instrumentet inte har en nebulisator som framställer aerosolen kan provet introduceras i plasmat som en termiskt genererad ånga eller som ett fint pulver [17].



**Figur 8.** Diagram över hur provet introduceras till ICP-OES [19]

Excitationstemperaturen för plasmat hos ICP med argongas är mycket hög, vilket leder till att elementen i provet exciteras effektivt [12, 18]. Användning av den inerta argongasen gör också att de svårare oxiderna och nitriderna alstras. När man utsätter provet för energin från plasmat kommer de olika elementen i provet att exciteras. När de exciterade atomerna återvänder till de lägre energinivåerna frigörs emissionsstrålar och de emissionsstrålar som motsvarar fotonvåglängderna mäts [20]. Elementtypen bestäms baserat på fotonstrålarnas läge. Figur 9 visar hur de olika

våglängderna som avges från elementen når detektorn på olika ställen. Koncentrationen för elementen får man reda på från strålarnas intensitet [12, 18].



**Figur 9.** En förenklad bild över när fotonstrålarna når detektorn på olika ställen i ICP-OES [20].

ICP-OES har som analysmetod vissa goda egenskaper. Man kan analysera flera element samtidigt och behålla den höga känsligheten. Man kan analysera de flesta elementens koncentrationer ner till 10 ppb eller lägre. I ICP-OES uppstår det få kemiska störningar eller joniseringsinterferenser, vilket i sin tur möjliggör att man kan utgöra analyser av högmatriprover. Analysmetoden kan analysera ett högt antal element jämfört med andra metoder. Man kan enkelt analysera sådana element som Zr, Ta, P och B, som skulle vara svåra att analysera med till exempel atomabsorptionsspektrometri. Dessutom är ICP-OES en stabil analysmetod [17, 18].

ICP-OES går inte direkt att tillämpa för markprover, för elementen som analyseras ska befinna sig i en lösning. Man är tvungen att börja med att extrahera det fasta provet. ICP-OES är ändå en vanlig analysmetod för markprover, för man får på ett lätt sätt en överblick i vilka element man har i provet [9, 10, 11].

### 2.4.3. ICP-MS

I en ICP-MS, induktivt kopplad plasma masspektrometer, har man en masspektrometer som analyserar jonerna som bildas i ICP, se avsnitt 2.4.2. En masspektrometer grundar sig på bestämning av atomiska eller molekylära joner som finns i provet [12, 15]. Metoden separerar de olika jonerna utgående från deras massa till laddnings förhållande,  $m/z$ . De tre mest essentiella komponenterna i en masspektrometer är källan för joner, i detta fall ICP:n, en masseparator, och en detektor [15].

Det finns olika typer av masspektrometrar, vilka separerar jonerna från varandra på olika sätt [15]. Jonerna separeras från varandra med ett elektriskt och/eller magnetiskt fält [12]. Beroende på hur

starkt de växelverkar med fälten så separeras de utgående från sina  $m/z$ , där olika värden växelverkar olika starkt.

ICP-MS förstör provet totalt men på grund av att tekniken är mycket känslig så behövs endast lite av provet [12, 15]. Som resultat får man ett masspektrum som sedan kan tolkas för att få reda på vad man hade i provet.

Precis som i ICP-OES måste det fasta markprovet extraheras före det går att analysera provet. En masspektrometer skulle kunna användas direkt för analys av det fasta provet, men ICP kräver en lösning som kan joniseras. Precis som ICP-OES är också ICP-MS en metod som används vid markanalys, men den är inte lika vanlig.

#### **2.4.4. Atomabsorptionsspektroskopi**

Atomabsorptionsspektroskopi, härfter AAS, är en analysmetod som används i stor utsträckning för bestämningen av enskilda element i ett prov [17]. Denna metod baserar sig på att atomerna absorberar strålning i exciterat tillstånd. Dessutom avger varje grundämne strålning av en specifik våglängd, med vilken man kan identifiera elementen i provet [14, 17].

Vid en viss våglängd kommer elektronerna av en viss grundämnesatom i sina grundtillstånd att ha fått tillräckligt med energi för att exciteras till ett högre energitillstånd. Våglängden definieras med en viss maximal intensitet, och atomspektra identifieras med denna skarpa linje som kan skiljas från ett bredbandsspektrum. Med hjälp av de uppkomna spektrallinjerna kan man identifiera provets sammansättning, det vill säga vilka grundämnena som förekommer i provet [14].

Som ljuskälla använder man sig av en så kallad hålkatodlampa, som består av en volframanod och en katod som är gjord av det element som man vill bestämma i analysen. Dessa är placerade i ett glasrör fyllt med en inert ädelgas vid lågt tryck [13, 17, 21]. Det finns hålkatodlampor som är gjorda av flera olika grundämnena, dessa kallas för multielementlampor. Användningen av multielementlampor underlättar analysen då man inte behöver byta lampa för varje enskilt element man vill få data om, utan man kan analysera flera grundämnena samtidigt [13, 14, 17].

Finfördelningen av analysprovet utförs ofta i en brännugn eller med en låga vilkas värmeenergi används till att omvandla det metalliska elementet till atomdissocierad ånga [13, 15]. Det är viktigt att temperaturen är justerad rätt, för att en för hög eller låg temperatur leder till jonisation, vilket gör att det inte kan ske någon absorption. Man matar in bränsle och oxiderande gaser i en blandningskammare varifrån de förs till en brännare. Provet förs in i blandaren eller provkammaren

varifrån endast en del passerar till brännaren där atomerna sedan absorberas och kan analyseras [14]. Temperaturen kan kontrolleras elektroniskt så att det inte sker någon överhettning. Man föredrar dock metoder som inte kräver en flamma eftersom de är säkrare [14].

Man låter strålning från en vätelampa och resonansstrålningen från hålkatodlampan gå igenom provet. Ett elektroniskt system sorterar signalerna från de två lamporna och mäter förhållandet mellan dem [14]. Källorna får olika hastigheter, vilket gör att endast resonansstrålningen absorberas i provet. Endast en bråkdel av de analyserade metallatomerna i lågan eller ångan når det exciterade tillståndet, vilka sedan avger strålning av samma våglängd. Våglängden är karakteristisk för just det analyserade elementet [21].

Strålningen som hålkatodlampan sänder ut skall inte vara kontinuerlig, för annars kan man inte skilja den från den falska strålningen som lampan sänder ut. Av denna orsak finns det ett hackhjul mellan strålningen som appliceras till lampan [14]. Detektorn kan ställas in för att svara på motsvarande frekvens.

Man använder sig av en monokromator för att välja den specifika våglängden av ljus, det vill säga spektrallinje, som provet absorberar. På detta sätt kan man utesluta andra våglängder, vilket gör att man lätt kan analysera det önskade elementet jämfört med andra [21]. Ljuset med den valda våglängden är riktad mot en detektor som sedan ger en elektrisk signal som är proportionell mot ljusintensiteten. På detta sätt kan man räkna ut hur mycket av detta element det finns i provet, ju tydligare pikar desto mer av grundämnet finns det i provet [13, 21].

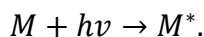
#### 2.4.5. UV-vis spektrometri

UV-vis spektrometri baserar sig på mätning av transmittansen  $T$  eller absorbansen  $A$  av en lösning när man sänder ultraviolett eller synligt ljus igenom den. Koncentrationen av den absorberande analyten är linjärt relaterad till absorbansen, vilket ges av Beers lag;

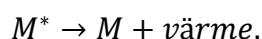
$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc,$$

där  $P_0$  är infallande strålningseffekt,  $P$  är överförd strålningseffekt,  $\epsilon$  är den molära absorptionsförmågan,  $b$  är våglängden genom provet, och  $c$  är provets koncentration [12, 15, 17].

Absorptionen av ultraviolett eller synlig strålning av ett atomiskt eller molekylärt element kan ses som en process som sker i två steg [14, 17]. Det första steget involverar elektronisk excitation av elementet  $M$  när strålning träffar elementet. Detta kan ses från ekvationen nedan;



Produkten av absorptionen av fotonen  $h\nu$  av elementet  $M$  är ett elektroniskt exciterat element  $M^*$  [14]. Detta element är inte stabilt länge utan de-exciteras enligt följande process;



Absorptionen av UV-vis strålning orsakas oftast av att bindande elektroner exciteras. Detta leder till att absorptionsbanden kan korreleras till olika bindningar som elementet har [17]. Absorptionsband används därför till att identifiera funktionella grupper som absorberar dessa våglängder.

Fast UV-vis spektrometri oftast tillämpas för identifiering av organiska föreningar kan man också använda metoden för analys av oorganiska anjoner [17]. Vissa anjoner uppvisar UV absorptionsband som fås från obundna elektroner. Till de anjoner som kan analyseras med UV-vis spektrometri räknas bland annat nitrat, som absorberar vid 313 nm, och karbonat, som absorberar vid 217 nm [17].

UV-vis instrumentet består av en ljuskälla, monokromator, provhållare, strålningsomvandlare, signalprocessor och avläsningsenhet [15, 17]. Oftast används en tungstenslampa som ljuskälla, men man kan också använda sig av deuterium- eller xenonlampor, eller av ljusemitterande dioder [12, 14, 22]. Ljuskällans uppgift är att sända ut strålning av lämpliga våglängder och strålningen som ljuskällan sänder ut ska vara stabil under hela körningen [22]. Monokromatorns uppgift är att producera strålning som består av endast en våglängd som sedan når provet. Denna våglängd väljs antingen med ett filter eller med en prisma, varefter strålen detekteras och analyseras [12, 15, 22].

Om man analyserar fasta markprover med UV-vis spektrometri, måste man börja med att få det fasta provets element, joner och föreningar i en lösning. Denna lösning kan sedan analyseras, men man får inte reda på de verkliga koncentrationerna av det som analyseras för extraktionen inte är fullständig.



### 3. Experimentell del

#### 3.1. Kemikalier

Alla lösningarna gjordes i jonbytt destillerat vatten. Den analyserade blomstermullen var av märket Pirkka medan rodomullen var av märket Plantagen.

##### 3.1.1. Extraktionsmedel

Olsen-extraktionsmedlet tillverkades av  $\text{NaHCO}_3$  från J.T. Baker till en lösning med koncentrationen 0,5 M [23].

Extraktionsmedlet Mehlich-3 tillverkades till en lösning bestående av 0,2 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,25 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 0,015 M  $\text{NH}_4\text{F}$ , 0,013 M  $\text{HNO}_3$  och 0,001 M EDTA [24].  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99-100 %),  $\text{HNO}_3$  (65 %) var från J.T. Baker,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  och  $\text{NH}_4\text{F}$  från MERCK och EDTA från Fluka.

##### 3.1.2. Standardlösningar

Olika standardlösningar framställdes för analys av blomstermull och rodomull med jonkromatografi. För analysen med de olika extraktionsmedlen framställdes standardlösningar med olika koncentrationsförhållanden. För ICP-OES-analyserna användes färdiga standardlösningar, Multi 4 och Multi 25, av Perkin Elmer.

###### 3.1.2.1. Blomstermullanalys

För extraktionen med vatten framställdes en standardlösning bestående av 10 000 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 3 000 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  och 200 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Till lösningens tillverkning användes  $\text{NaNO}_3$  och  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  från Sigma-Aldrich och  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  från Riedel-de Haën. Denna standardlösning utspäddes enligt tabell 1 för att få lämpliga kalibreringslösningar för analysen med jonkromatografi med vatten som extraktionsmedel.

För extraktionen med Olsen framställdes en standardlösning bestående av 2 750 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 750 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  och 500 ppm  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Till lösningens tillverkning användes  $\text{NaNO}_3$  från Sigma-Aldrich,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  från MERCK och  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  från Riedel-de Haën. Denna standardlösning utspäddes enligt tabell 2 för att få lämpliga kalibreringslösningar för analysen med jonkromatografi med Olsen som extraktionsmedel.

**Tabell 1.** Koncentrationen för kalibreringslösningarna för analysen av blomstermull med jonkromatografi med vatten som extraktionsmedel.

	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ppm)
<b>kal. lösn. 1</b>	100	30	2
<b>kal. lösn. 2</b>	150	45	3
<b>kal. lösn. 3</b>	200	60	4
<b>kal. lösn. 4</b>	300	90	6
<b>kal. lösn. 5</b>	400	120	8

**Tabell 2.** Koncentrationen för kalibreringslösningarna för analysen av blomstermull med jonkromatografi med Olsen som extraktionsmedel.

	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{HPO}_4^{2-}$ (ppm)
<b>kal. lösn. 1</b>	27,5	7,5	5
<b>kal. lösn. 2</b>	41,25	11,25	7,5
<b>kal. lösn. 3</b>	55	15	10
<b>kal. lösn. 4</b>	82,5	22,5	15
<b>kal. lösn. 5</b>	110	30	20

För extraktionen med Mehlich-3 framställdes en standardlösning bestående av 20 000 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 30 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  och 125 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Till lösningens tillverkning användes samma kemikalier som till standardlösningen med vatten som extraktionsmedel. Denna standardlösning utspäddes enligt tabell 3 för att få lämpliga kalibreringslösningar för analysen med jonkromatografi med Mehlich-3 som extraktionsmedel.

**Tabell 3.** Koncentrationen för kalibreringslösningarna för analysen av blomstermull med jonkromatografi med Mehlich-3 som extraktionsmedel.

	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ppm)
<b>kal. lösn. 1</b>	200	0,3	1,25
<b>kal. lösn. 2</b>	300	0,45	1,875
<b>kal. lösn. 3</b>	400	0,6	2,5
<b>kal. lösn. 4</b>	600	0,9	3,75
<b>kal. lösn. 5</b>	800	1,2	5

Vid analys av blomstermullen med ICP-OES användes färdiga standardlösningar av Perkin Elmer. Vid analys av B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, P och Zn användes standardlösningen Multi 25, som utspäddes till 0,2 ppm, 1 ppm, 5 ppm och 20 ppm. När Mo och S analyserades med ICP-OES användes standardlösningen Multi 4, som utspäddes till 0,1 ppm, 0,2 ppm, 0,5 ppm och 1 ppm.

### 3.1.2.2. Rodomullanalys

För extraktionen med vatten framställdes en standardlösning bestående av 9 000 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 2 000 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  och 100 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Till lösningens tillverkning användes samma kemikalier som användes för framställningen av standardlösningen för extraktionen av blomstermullen med vatten (se avsnitt 3.1.2.1.) Denna standardlösning utspäddes enligt tabell 4 för att få lämpliga kalibreringslösningar för analysen med jonkromatografi med vatten som extraktionsmedel.

**Tabell 4.** Koncentrationen för kalibreringslösningarna för analysen av rodomull med jonkromatografi med vatten som extraktionsmedel.

	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ppm)
<b>kal. lösn. 1</b>	90	20	1
<b>kal. lösn. 2</b>	135	30	1,5
<b>kal. lösn. 3</b>	180	40	2
<b>kal. lösn. 4</b>	270	60	3
<b>kal. lösn. 5</b>	360	80	4

För extraktionen med Olsen framställdes en standardlösning bestående av 4 000 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 800 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  och 200 ppm  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Till lösningens tillverkning användes samma kemikalier som användes för framställningen av standardlösningen för extraktionen av blomstermullen med Olsen (se avsnitt 3.1.2.1.) Denna standardlösning utspäddes enligt tabell 5 för att få lämpliga kalibreringslösningar för analysen med jonkromatografi med Olsen som extraktionsmedel.

För extraktionen med Mehlich-3 framställdes en standardlösning bestående av 14 000 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 20 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$  och 20 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Till lösningens tillverkning användes samma kemikalier som användes för framställningen av standardlösningen för extraktionen av blomstermullen med Mehlich-3 (se avsnitt 3.1.2.1.). Denna standardlösning utspäddes enligt tabell 6 för att få lämpliga kalibreringslösningar för analysen med jonkromatografi med Mehlich-3 som extraktionsmedel.

**Tabell 5.** Koncentrationen för kalibreringslösningarna för analysen av rodomull med jonkromatografi med Olsen som extraktionsmedel.

	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{HPO}_4^{2-}$ (ppm)
<b>kal. lösn. 1</b>	20	4	1
<b>kal. lösn. 2</b>	30	6	1,5
<b>kal. lösn. 3</b>	40	8	2
<b>kal. lösn. 4</b>	60	12	3
<b>kal. lösn. 5</b>	80	16	4

**Tabell 6.** Koncentrationen för kalibreringslösningarna för analysen av rodomull med jonkromatografi med Mehlich-3 som extraktionsmedel.

	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ppm)
<b>kal. lösn. 1</b>	140	0,2	0,2
<b>kal. lösn. 2</b>	210	0,3	0,3
<b>kal. lösn. 3</b>	280	0,4	0,4
<b>kal. lösn. 4</b>	420	0,6	0,6
<b>kal. lösn. 5</b>	560	0,8	0,8

När rodomullen analyserades med ICP-OES användes samma kalibreringslösningar som vid analys av blomstermullen med ICP-OES (se avsnitt 3.1.2.1)

### 3.1.3. Elueringsmedel

Elueringsmedlet för analysen med jonkromatografen var en blandning av 2,0 mM  $\text{NaHCO}_3$  från J.T. Baker och 1,3 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  från Sigma-Aldrich.

Jonkromatografens suppressor förbrukade 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -lösning, som tillverkades av 95-97 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  av J.T. Baker.

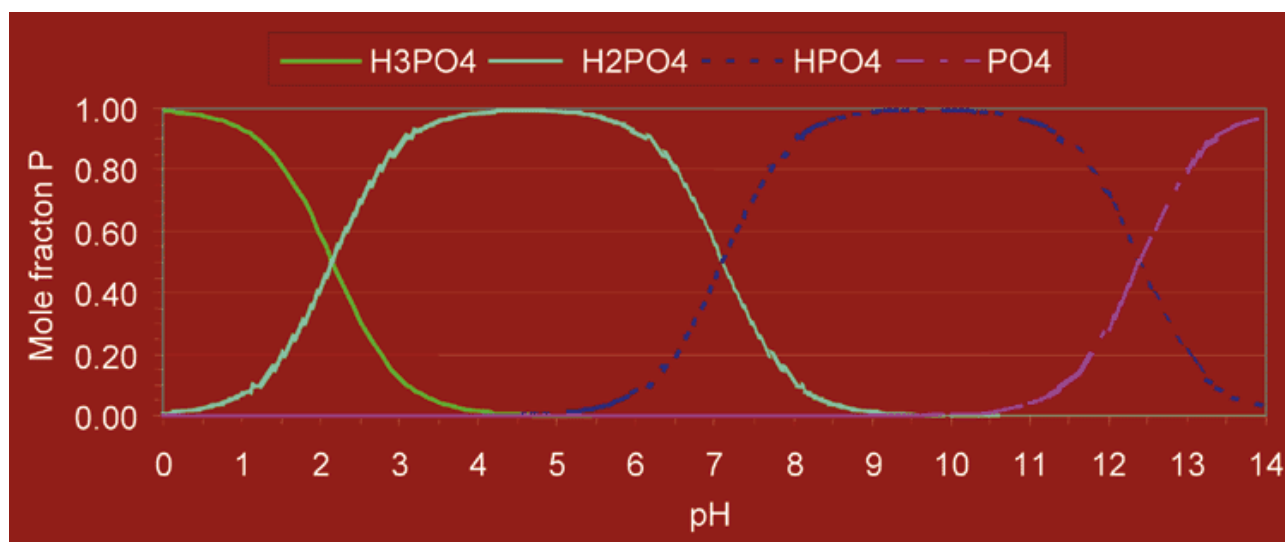
## 3.2. Provhantering

Provet lufttorkades först i ett par dagar före det finfördelades i en mixer. Detta gjordes för att få provet mer homogent. Samma procedurer utfördes för både blomster- och rodomullen. Blomster- och rodomullets pH mättes före extraktionen. Detta gjordes genom att 5 g av provet blandades med

25 ml vatten, varefter detta blandades i 60 min med en magnetomrörare. Sedan mättes pH för båda lösningarna.

När man använde vatten som extraktionsmedel blandades provet med vattnet i förhållandet 1:5 (g:ml) och rördes om med en magnetomrörare i 60 min [4]. Provet och Olsen-extraktionsmedlet blandades i förhållandet 1:20 (g:ml) och rördes om med en magnetomrörare i 30 min [5, 6]. Vid extraktionen med Mehlich-3 blandades provet och lösningen i förhållandet 1:10 (g:ml) och rördes om i 60 min med en magnetomrörare [5, 6, 7].

Efter extraktionen mättes pH för varje lösning för att få reda på i vilken form fosfat befann sig i provet, se figur 10.



**Figur 10.** I vilken form fosfater befinner sig är beroende av pH [25].

När extraktionen var utförd filtrerades blandningen två gånger. Först filtrerades lösningen med sug med hjälp av en vattenstrålepump, för att få bort det mesta av jordprovet. Man använde Whatman<sup>TM</sup> Nuclepore polykarbonat filterpapper med porstorleken 0,2 µm. Den andra filtreringen utfördes med Whatman<sup>TM</sup>:s puradisc 25 TM inline-filter med pordiametern 0,45 µm. Detta gjordes för att man inte skulle få några stora partiklar i analysinstrumenten. Dessa filtreringar utfördes vid alla kombinationer av prov och extraktionsmedel.

På grund av den höga koncentrationen av NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i Mehlich-3-extraktionsmedlet utspäddes den filtrerade lösningen i förhållandet 1:50 då extraktionen gjordes med Mehlich-3 då man använde jonkromatografi som analysmetod.

Vid analys med ICP-OES utspäddes den filtrerade lösningen efter Mehlich-3-extraktionen i förhållandet 1:10 för att minska på koncentrationen av  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

### **3.3. Analys**

Både jonkromatograf och ICP-OES användes som analysinstrument. Med jonkromatografi analyserades  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  och  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ . Elementen P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mo och Zn analyserades med ICP-OES. Cl och N analyseras inte med ICP-OES för att instrumenten inte är gjorda för analys av dessa element.

#### **3.3.1. Jonkromatografi**

Som jonkromatograf användes Metrohm:s IC med autosampler och suppressor. En konduktivitetsmätare fungerade som detektor. Som förkolonn användes Metrosep:s RP 2 Guard/3,5 och som separationskolonn användes Metrosep:s Anion Dual 2. Flödes hastigheten var 0,70 ml/min, temperaturen 20,0 °C och trycket omkring 3,2 MPa för den mobila fasen i kolonnen.

#### **3.3.2. ICP-OES**

Tillverkaren av ICP-OES instrumentet var PerkinElmer medan modellen var Optima 5300 DV.

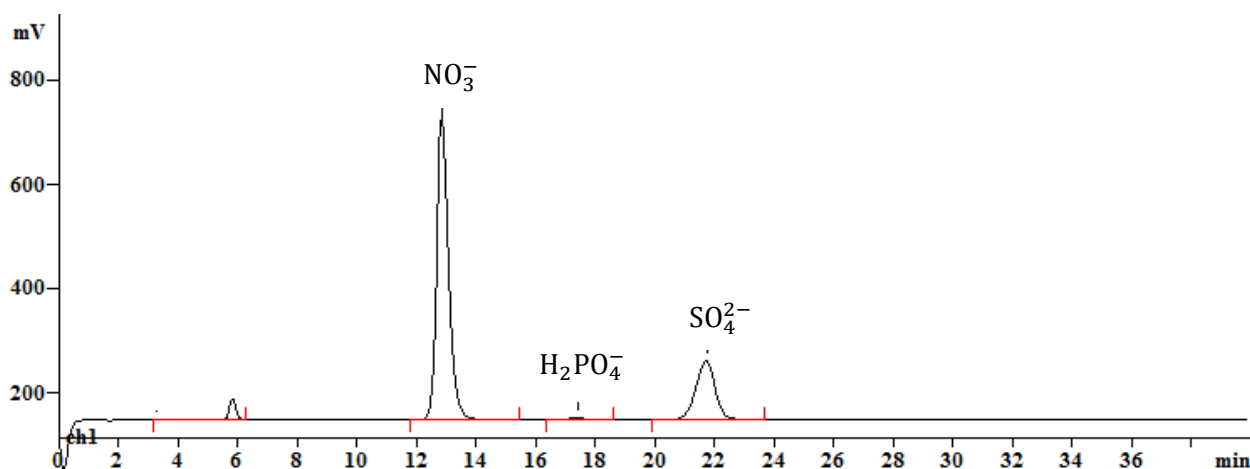
## 4. Resultat och diskussion

### 4.1. Blomstermullanalys

#### 4.1.1. Extraktion med vatten

Vid analysen av blomstermullen med vatten som extraktionsmedel mättes pH efter extraktionen till 6,44. Detta betyder att den mängd fosfor som finns i provet förekommer till största del i formen av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , vilket kan ses i figur 10. Kalibreringslösningarna framställdes enligt detta antagande.

När man analyserade den extraherade och filtrerade analyslösningen i jonkromatografen med bestämda parametrar, se avsnitt 3.3.1., fick man ett kromatogram som tydligt visar de analyserade jonerna. Piken vid 13 min är  $\text{NO}_3^-$ .  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  når detektorn vid 17,5 min och den sista piken vid 22 min är  $\text{SO}_4^{2-}$ , se figur 11. Den lilla piken vid 6 min är en anjon som finns i provet men som inte analyseras i detta försök. Detta kan vara  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  eller  $\text{CO}_3^{2-}$  från eluenten. I kromatogrammet kan man se att  $\text{NO}_3^-$ -piken är störst, vilket tyder på att det finns mest  $\text{NO}_3^-$  i provet. Piken för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  är liten, men man kan urskilja den.



**Figur 11.** Jonkromatogram över blomstermullet med vatten som extraktionsmedel.

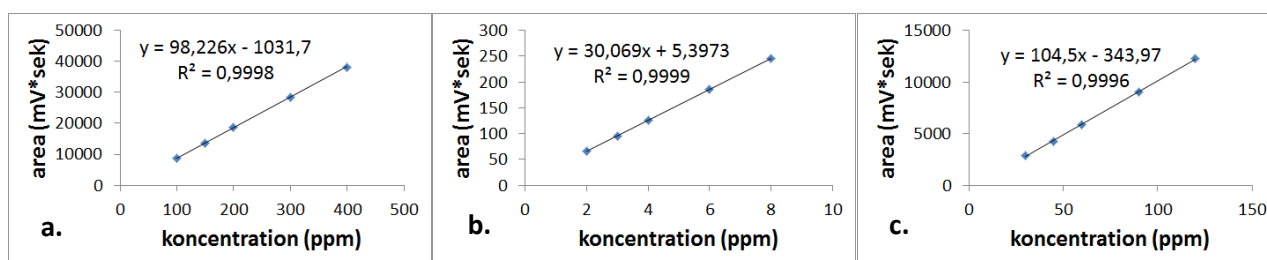
Jonkromatografianalysen gjordes för alla prover genom att utföra fyra parallella analyser för kalibreringslösningarna och sex stycken för provet. För de parallella analyserna beräknades ett medelvärde ( $\bar{x}$ ) på pikarean och en relativ standardavvikelse i procent ( $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$ , där  $s$  är standardavvikelsen). Dessa värden kan ses i tabell 7 och de används vid fortsatta beräkningar. Den relativa standardavvikelsen räknas ut för att få en närmare inblick i hur bra de parallella analyserna upprepar sig och om man kan utföra samma procedur och få likadana resultat vid senare tillfällen.

Ju lägre värde man får för den relativa standardavvikelsen desto bättre har man lyckats upprepa analyserna. Man kan se att den relativa standardavvikelsen för blomstermullen med vatten som extraktionsmedel i de flesta fallen är <1 %, vilket tyder på att analysen lyckats.

**Tabell 7.** Medeltalet av pikareorna för de analyserade jonerna med den relativa standardavvikelsen med vatten som extraktionsmedel, prov: blomstermull.

	$\text{NO}_3^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{SO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %
<b>kal. lösn. 1</b>	8 865,73	2,5	66,10	3,9	2 885,27	2,7
<b>kal. lösn. 2</b>	13 462,98	0,2	94,78	0,7	4 284,87	0,3
<b>kal. lösn. 3</b>	18 761,73	0,1	126,13	1,0	5 903,82	0,3
<b>kal. lösn. 4</b>	28 513,11	0,3	185,25	1,8	9 004,91	0,4
<b>kal. lösn. 5</b>	38 197,84	0,2	246,30	0,6	12 252,14	0,2
<b>provlösning</b>	17 051,29	0,3	142,37	1,2	5 261,32	0,5

För att få reda på koncentrationerna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  ritades kalibreringskurvor för dem. Kalibreringskurvorna kan ses i figur 12. Korrelationskoefficientens värde är mycket nära ett för kalibreringslinjernas ekvationer, vilket betyder att kalibreringen lyckats bra. Ju närmare korrelationskoefficienten är värdet ett desto bättre har kalibreringen lyckats. Utgående från dessa ekvationer kan man beräkna koncentrationen för de analyserade jonerna i den extraherade blomstermullen. Ekvationen från figur 12 a och pikarean från tabell 7 ger att koncentrationen för  $\text{NO}_3^-$  är ungefär 180 ppm, medan koncentrationen för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  respektive  $\text{SO}_4^{2-}$  är ungefär 4,6 ppm och 54 ppm. Ekvationerna för de räta linjerna för dessa joner kan ses i figur 12 b och c.



**Figur 12.** Kalibreringskurvor för **a.**  $\text{NO}_3^-$ , **b.**  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och **c.**  $\text{SO}_4^{2-}$  för analys av blomstermull efter extraktion med vatten.

Vid ICP-OES-analysen av blomstermullen med vatten som extraktionsmedel analyserades de primära makronäringsämnena P och K, de sekundära näringsämnena Ca, Mg och S samt mikronäringsämnena B, Cu, Fe, Mo och Zn. I tabell 8 kan man se vilka koncentrationer i ppm man



lyckats extrahera från provet. Koncentrationen för Cu och Zn är under detektionsgränsen medan man för de andra får en koncentration som kan detekteras. Med vatten som extraktionsmedel lyckades man extrahera mest K (80 ppm). På blomstermullpåsen står det att det ska finnas 200 ppm K, så i detta fall lyckades man extrahera ungefär 40 % av det tillgängliga K. Man lyckades endast extrahera 5 % av det tillgängliga P (2,3 ppm), för på påsen står det att det ska finnas 50 ppm P i mullen. För de andra ämnena kan man inte säga hur stor andel som extraherats, för det finns ingen tilläggsinformation tillgänglig om dem. Det går dock att jämföra dessa resultat med koncentrationerna för blomstermullen med andra extraktionsmedel. Totalkoncentrationen av P (2,3 ppm) och S (16 ppm) är mindre än vad man fick vid analys av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (4,6 ppm) och  $\text{SO}_4^{2-}$  (54 ppm) med jonkromatografi, vilket är mycket konstigt.

**Tabell 8.** Koncentrationer för vissa element i blomstermullen efter extraktionen med vatten, Olsen och Mehlich-3 med ICP-OES som analysmetod.

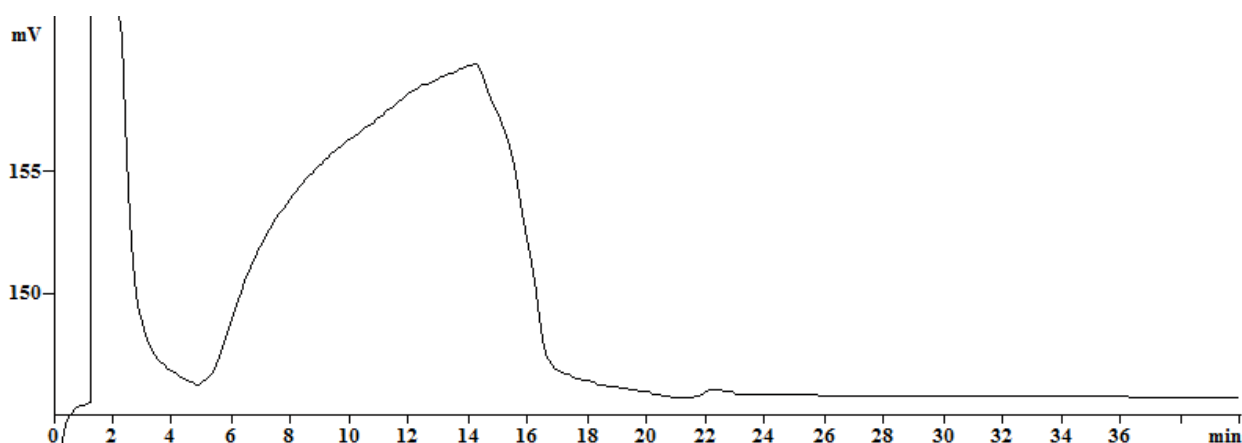
	<b>B</b> (ppm)	<b>Ca</b> (ppm)	<b>Cu</b> (ppm)	<b>Fe</b> (ppm)	<b>K</b> (ppm)	<b>Mg</b> (ppm)	<b>Mo</b> (ppm)	<b>P</b> (ppm)	<b>S</b> (ppm)	<b>Zn</b> (ppm)
<b>vatten</b>	0,06	43	<0,002	2,6	80	19	0,02	2,3	16	<0,02
<b>Olsen</b>	<0,002	26	0,007	5,2	37	12	0,02	7,2	2,3	<0,02
<b>Mehlich-3</b>	<0,002	340	0,03	46	65	78	<0,003	23	<0,03	<0,02

#### 4.1.2. Extraktion med Olsen

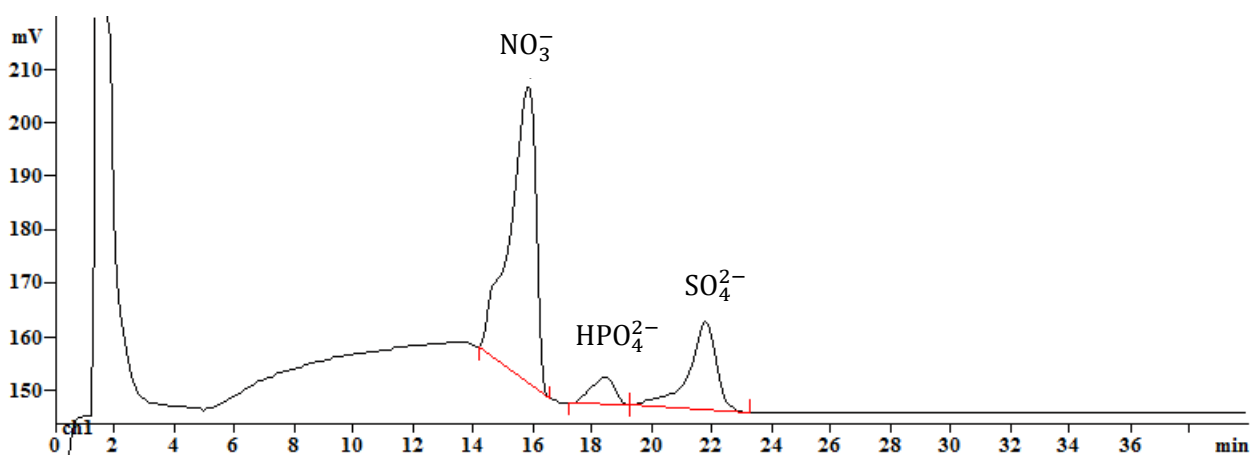
Vid analysen av blomstermullen med Olsen som extraktionsmedel mättes pH efter extraktionen till 8,22. Detta betyder att den mängd fosfor som finns i provet förekommer till största del i form av  $\text{HPO}_4^{2-}$ , vilket kan ses från figur 10. Kalibreringslösningarna framställdes enligt detta antagande. När man mätte pH för endast extraktionsmedlet kan man märka att blomstermullen inte påverkat extraktionsmedlet så mycket. pH för endast Olsen-extraktionsmedlet är 8,50.

När man körde den extraherade och filtrerade analyslösningen i jonkromatografen fick man ett kromatogram som tydligt visar de analyserade jonerna. Man kan dock se att baslinjen inte är rak utan det förekommer ett par överlopps pikar, vilka troligen fås från extraktionsmedlet. Detta kan ses i figur 13 då man analyserade endast Olsen-extraktionsmedlet. Detta måste tas i beaktande vid fortsatta uträkningar. Kromatogrammet för den extraherade blomstermullen med Olsen som

extraktionsmedel kan ses från figur 14. Piken som börjar vid 14 min och slutar vid 16 min är  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  når detektorn vid 18 min och den sista piken vid 22 min är  $\text{SO}_4^{2-}$ . När man jämför figur 13 och 14 kan man märka att när konduktiviteten för baslinjen för extraktionsmedlet börjar sjunka vid 14 min så ökar konduktiviteten för provlösningen vid 14 min. Detta leder till att det inte är så mycket av  $\text{NO}_3^-$ -arean man inte kan ta i beaktande och som inte kan användas vid beräkningarna. Kromatogrammet ser helt annorlunda ut jämfört med det kromatogram man får för blomstermullen med vatten som extraktionsmedel.



**Figur 13.** Jonkromatogram över Olsen-extraktionsmedlet.



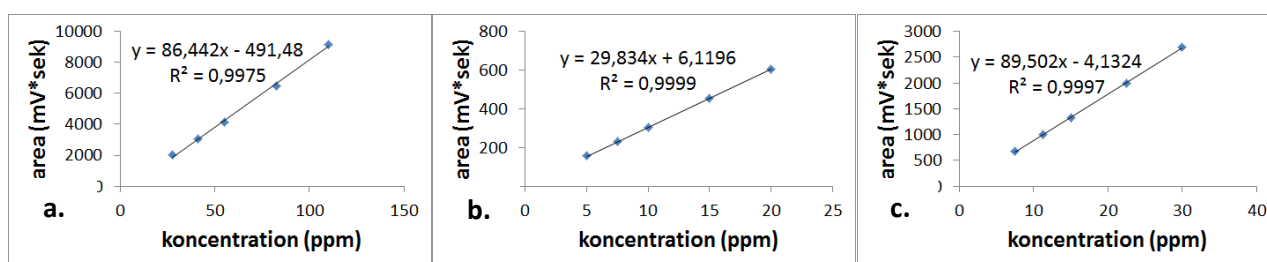
**Figur 14.** Jonkromatogram över blomstermullen med Olsen som extraktionsmedel.

Jonkromatografianalysen gjordes på samma sätt som för blomstermullen med vatten som extraktionsmedel, se avsnitt 4.1.1. I tabell 9 kan man se pikareorna och standardavvikelseerna i procent. Man kan se att den relativa standardavvikelsen i de flesta fall är  $<1\%$ , vilket tyder på att analysen lyckats. Värdena för den relativa standardavvikelsen är ändå litet bättre än de värden som man fick vid extraktion med vatten för blomstermullen.

För att få reda på koncentrationerna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  ritades kalibreringskurvor för dem, se figur 15. Korrelationskoefficientens värde är nästan ett för kalibreringslinjernas ekvationer, vilket betyder att kalibreringen lyckats bra. Ekvationen från figur 15 a och pikarean från tabell 9 ger att koncentrationen för  $\text{NO}_3^-$  är ungefär 45 ppm, medan koncentrationen för  $\text{HPO}_4^{2-}$  respektive  $\text{SO}_4^{2-}$  är ungefär 9,1 ppm och 11 ppm. Ekvationerna för dessa joner kan ses i figurerna 15 b och c. Precis som kromatogrammet är också koncentrationerna annorlunda jämfört med de koncentrationer man får för blomstermullen med vatten som extraktionsmedel.

**Tabell 9.** Medeltalet av pikareorna för de analyserade jonerna med den relativa standardavvikelsen med Olsen som extraktionsmedel, prov: blomstermull.

	$\text{NO}_3^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{HPO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{SO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %
kal. lösn. 1	2 029,71	0,5	157,10	0,8	683,63	0,3
kal. lösn. 2	3 053,24	0,5	229,18	0,6	999,59	0,5
kal. lösn. 3	4 154,67	0,3	302,80	0,5	1 324,62	0,4
kal. lösn. 4	6 476,58	0,2	453,23	0,5	1 995,69	0,2
kal. lösn. 5	9 165,57	2,7	603,72	0,7	2 695,37	0,3
provlösning	3 368,34	0,5	277,37	1,6	1 024,68	0,4



**Figur 15.** Kalibreringskurvor för a.  $\text{NO}_3^-$ , b.  $\text{HPO}_4^{2-}$  och c.  $\text{SO}_4^{2-}$  för analys av blomstermull efter extraktion med Olsen.

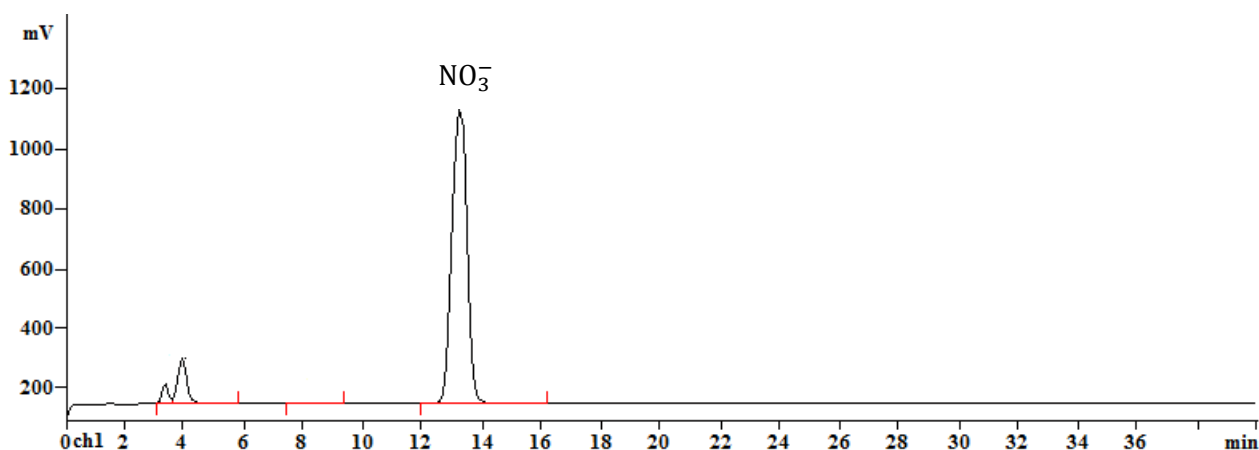
Vid ICP-OES-analysen av blomstermullen med Olsen som extraktionsmedel analyserades samma element (B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mo, P, S och Zn) som med vatten som extraktionsmedel. I tabell 8 kan man se vilka koncentrationer i ppm man lyckades extrahera från provet. När endast Olsen-extraktionsmedlet analyserades fick man en koncentration på 0,519 ppm för Ca, 0,008 ppm för Fe, 11,848 ppm för K, 0,440 ppm för Mg och 0,003 ppm för Mo. Dessa koncentrationer kan vara kontamineringar från tidigare analyser, för extraktionsmedlet innehåller inte dessa element. Koncentrationen för de andra elementen är under detektionsgränserna och anses vara obetydliga för

beräkningarna. Extraktionsmedlets koncentrationer subtraheras från det man får vid analys av blomstermullen med Olsen. Detta görs också för analysen av rodomullen. I tabellen 8 kan man se att för B och Zn är koncentrationerna under detektionsgränsen. Enligt denna analys finns det mest K (37 ppm) i provet. När man jämför detta värde med det som står på mullpåsen, 200 ppm, så extraheras ungefär 19 % av K i provet. Detta tyder på att Olsen-extraktionsmedlet inte lämpar sig så bra för extraktion av K. Man lyckas extrahera en ännu mindre andel av den mängd P som finns i mullen (7,2 ppm), endast 14 % extraheras då det enligt data på påsen ska finnas 50 ppm P i mullen.

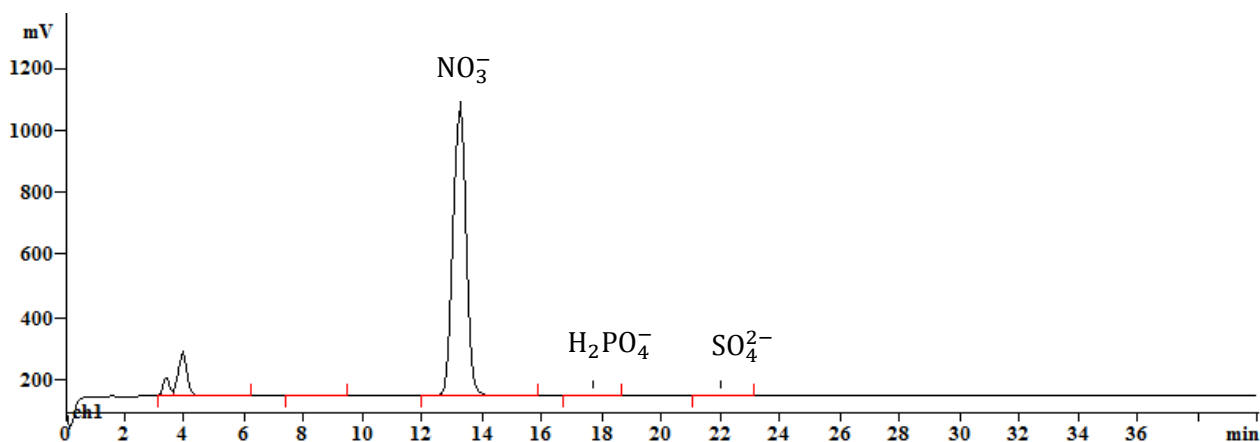
#### 4.1.3. Extraktion med Mehlich-3

Vid analysen av blomstermullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel mättes pH efter extraktionen till 3,42. Detta betyder att den mängd fosfor som finns i provet förekommer till största del i formen av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , vilket kan ses från figur 10. Kalibreringslösningarna framställdes enligt detta antagande. pH för endast Mehlich-3-extraktionsmedlet mättes till 2,53, så vid extraktionen av blomstermullen höjs pH nästan med en pH-enhet.

Eftersom extraktionsmedlet innehåller  $\text{NO}_3^-$  analyserades medlet för att ta reda på hur dess mängd påverkar provets koncentrationsberäkningar. Jonkromatogrammet för endast Mehlich-3 kan ses i figur 16. I figuren kan man se att responsen och piken för  $\text{NO}_3^-$  är mycket stor. Kromatogrammet för den extraherade blomstermullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel kan ses i figur 17. Pikarna runt 4 min är anjoner från extraktionsmedlet och provet som inte analyserades i detta fall. Piken som börjar vid 12 min och slutar vid 14 min är  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  når detektorn vid 18 min och den sista piken vid 22 min är  $\text{SO}_4^{2-}$ .  $\text{NO}_3^-$ -piken är mycket större än pikarna för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$ , men man får ändå en respons för dem. Kromatogrammet liknar det som man fick vid extraktion med vatten för blomstermullen, förutom att  $\text{NO}_3^-$  dominerar mycket starkt.



Figur 16. Jonkromatogram över Mehlich-3-extraktionsmedlet.



**Figur 17.** Jonkromatogram över blomstermullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel.

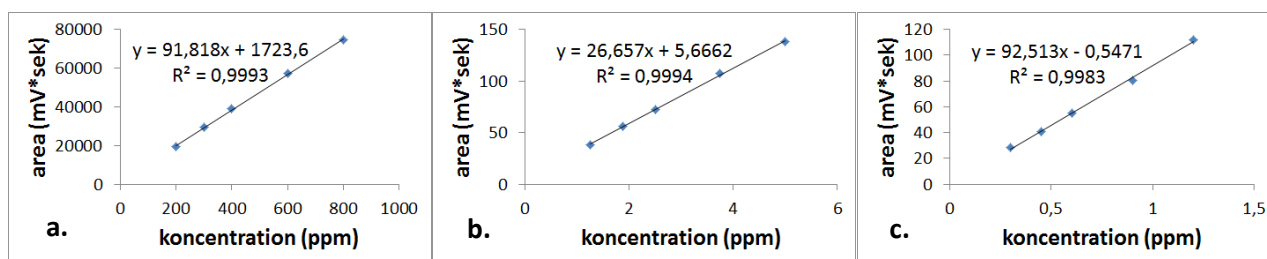
Jonkromatografianalysen gjordes på samma sätt som tidigare, se avsnitt 4.1.1. Pikareorna och standardavvikelserna i procent kan ses i tabell 10 och de användes vid fortsatta beräkningar. Man kan se att den relativa standardavvikelsen i de flesta fall är  $\approx 1\%$ . Kalibreringen och analysen har inte lyckats lika bra som för analyserna av blomstermullen med vatten och Olsen som extraktionsmedel. I tabellen kan man märka att pikarean för  $\text{NO}_3^-$  för endast extraktionsmedlet är större än pikarean för provlösningen. Detta betyder att  $\text{NO}_3^-$ -koncentrationen har sjunkit under extraktionen. Orsaken till denna koncentrationsminskning känner man inte till i detta fall.

**Tabell 10.** Medeltalet av pikareorna för de analyserade jonerna med den relativa standardavvikelsen med Mehlich-3 som extraktionsmedel, prov: blomstermull.

	$\text{NO}_3^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{SO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %
kal. lösn. 1	19 321,05	0,8	38,26	1,4	28,38	0,2
kal. lösn. 2	29 582,14	0,6	55,82	1,2	40,54	1,0
kal. lösn. 3	39 059,07	2,6	72,44	1,6	54,87	1,5
kal. lösn. 4	57 113,78	1,8	107,12	2,5	80,76	0,6
kal. lösn. 5	74 723,68	3,2	137,89	3,7	111,90	1,3
mehlich-3-medel 1:50	32 446,14	0,1	-	-	-	-
provlösning	29 510,80	0,4	53,56	1,9	55,87	4,9

För att få reda på koncentrationerna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  ritades kalibreringskurvor som visas i figur 18. Korrelationskoefficientens värde är nästan ett för kalibreringslinjernas ekvationer. Provlösningen utspäddes i förhållandet 1:50 före analysen och detta tas i beaktande efter att man har

fått en koncentration för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  varefter man multiplicerar koncentrationen med 50 och får den slutgiltiga koncentrationen. Ekvationen från figur 18 b och pikarean från tabell 11 ger att koncentrationen för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  är ungefär 90 ppm. För  $\text{SO}_4^{2-}$  får man en koncentration på ungefär 30 ppm då man använder ekvationen från figur 18 c. Man får att koncentrationen för  $\text{NO}_3^-$  är negativ, då man räknar ut koncentrationen för endast extraktionsmedlet och för provlösningen, vilket man inte kan få. På grund av detta kan man inte ge ett värde för  $\text{NO}_3^-$ -koncentrationen då man använder Mehlich-3 som extraktionsmedel.



**Figur 18.** Kalibreringskurvor för **a.**  $\text{NO}_3^-$ , **b.**  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och **c.**  $\text{SO}_4^{2-}$  för analys av blomstermull efter extraktion med Mehlich-3.

Vid ICP-OES-analysen av blomstermullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel analyserades samma element som tidigare med extraktion med vatten och Olsen. Provlösningen utspäddes i förhållandet 1:10 och detta tas i beaktande efter att man har fått en koncentration för elementen varefter man multiplicerar dessa koncentrationer med tio för att få den slutliga koncentrationen. I tabell 8 kan man se vilka koncentrationer i ppm man lyckats extrahera från provet. När endast Mehlich-3-extraktionsmedlet, som också utspäddes i förhållandet 1:10, analyserades fick man en koncentration på 0,10 ppm för Fe och 12,09 ppm för K. Koncentrationen för de andra ämnena är under detektionsgränserna, och anses vara obetydliga för beräkningarna. Extraktionsmedlets koncentrationer subtraheras bort från det man får vid analys med Mehlich-3. I tabellen kan man se att koncentrationen för B, Mo, S och Zn är under detektionsgränsen och man får inte reda på dessa koncentrationer. Fast man med jonkromatografianalysen kan visa att det finns  $\text{SO}_4^{2-}$  så är det underligt att man inte får något S koncentration med ICP-OES. Koncentrationen för de andra ämnena är dock högre än den som erhöles i fallen med vatten och Olsen som extraktionsmedel. Av den mängd K (65 ppm) som finns i provet kan man extrahera 32 %. Denna mängd är större än för Olsen men mindre än för extraktionen med vatten. Av mängden P (23 ppm) kan man extrahera ungefär 47 % med Mehlich-3. Denna andel är mycket bättre än i fallen då vatten och Olsen används som extraktionsmedel.

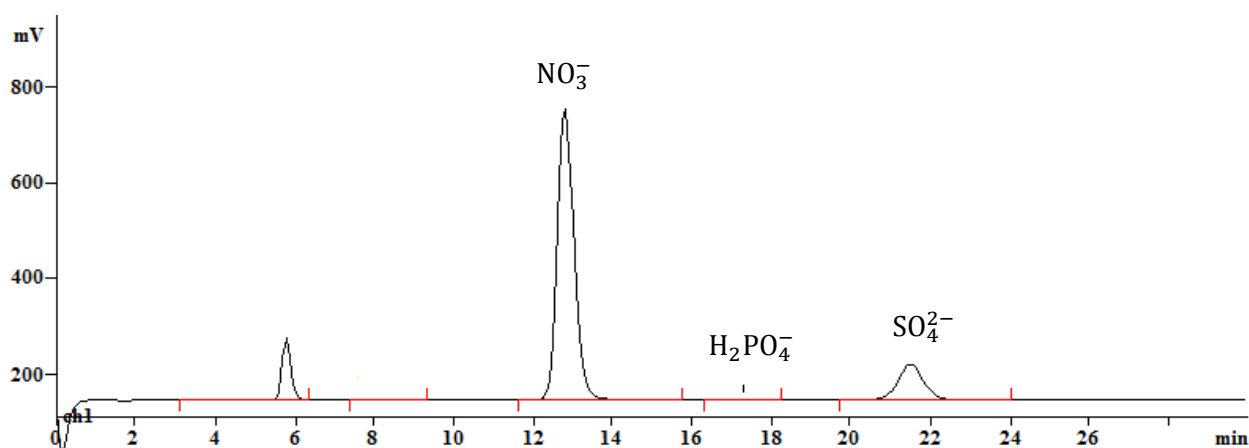
I tabell 8 kan man se en sammanfattning över vilka koncentrationer av de olika elementen man extraherat från blomstermullen med de olika extraktionsmedlen. Man kan se att det förekommer stora skillnader i hur mycket man lyckats extrahera.

## 4.2. Rodomullanalys

### 4.2.1. Extraktion med vatten

Vid analysen av rodomullen med vatten som extraktionsmedel mättes pH efter extraktionen till 3,78, vilket är mycket lägre än vid blomstermullanalysen (6,44) med vatten som extraktionsmedel. Den mängd fosfor som finns i provet förekommer till största del i formen av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , vilket kan ses i figur 10. Kalibreringslösningarna framställdes enligt detta antagande.

När man analyserade den extraherade och filtrerade analyslösningen med jonkromatografi fick man ett kromatogram som visar de analyserade jonerna. Piken vid 13 min är  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  når detektorn vid 17 min och den sista piken vid 22 min är  $\text{SO}_4^{2-}$ , se figur 19. Den lilla piken vid 6 min är en anjon som finns i provet men som inte analyserades i detta försök. Denna anjon kan vara  $\text{F}^-$  eller  $\text{Cl}^-$ . I kromatogrammet kan man se att  $\text{NO}_3^-$ -piken är störst, vilket tyder på att det är det som det finns mest av i provet. Piken för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  är mycket liten men man får ändå en respons.



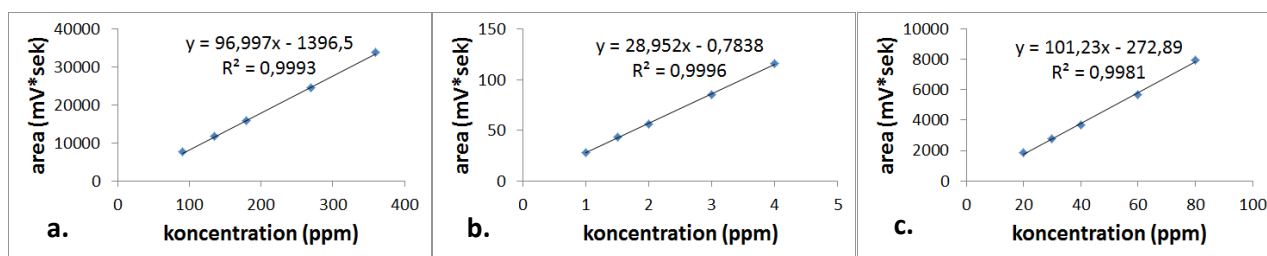
**Figur 19.** Jonkromatogram över rodomullen med vatten som extraktionsmedel.

Jonkromatografianalysen gjordes på samma sätt som tidigare, se avsnitt 4.1.1. Värden för pikareorna och relativa standardavvikelsen i procent kan ses i tabell 13 och de användes vid fortsatta beräkningar. Man kan se att den relativa standardavvikelsen i de flesta fall är  $<1\%$ , vilket tyder på att analysen lyckats.

Kalibreringskurvorna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  jonerna visas i figur 20. Korrelationskoefficientens värde är nära ett för kalibreringslinjernas ekvationer, vilket också tyder på att kalibreringen lyckats bra. Ekvationen från figur 20 a och pikarean från tabell 11 ger att koncentrationen för  $\text{NO}_3^-$  är ungefär 190 ppm medan koncentrationen för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  är runt 1,8 ppm.  $\text{SO}_4^{2-}$ -koncentrationen är ungefär 37 ppm. Ekvationerna för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  - och  $\text{SO}_4^{2-}$ -koncentrationsberäkningarna kan ses i figur 20 b och c. De extraherade koncentrationerna från rodomullen är annorlunda än vid blomstermullanalysen.  $\text{NO}_3^-$ -koncentrationerna är dock nära varandra, i blomstermull 190 ppm och i rodomull 180 ppm. Skillnaderna i koncentrationerna för de olika anjonerna kan förklaras med att mullsorterna är menade för olika sorters växter, där olika växter behöver olika mängder av anjonerna.

**Tabell 11.** Medeltalet av pikareorna för de analyserade jonerna med den relativa standardavvikelsen med vatten som extraktionsmedel, prov: rodomull.

	$\text{NO}_3^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{SO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %
kal. lösn. 1	7 629,82	0,4	27,46	4,4	1 855,73	1,1
kal. lösn. 2	11 668,48	0,2	43,37	1,6	2 762,22	0,2
kal. lösn. 3	15 790,38	0,2	56,46	3,5	3 678,62	0,1
kal. lösn. 4	24 521,63	0,7	85,41	2,8	5 689,12	0,8
kal. lösn. 5	33 798,72	0,1	115,57	0,6	7 933,11	0,2
provlösning	17 374,55	0,2	52,54	1,8	3 425,89	0,3



**Figur 20.** Kalibreringskurvor för a.  $\text{NO}_3^-$ , b.  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och c.  $\text{SO}_4^{2-}$  för analys av rodomull efter extraktion med vatten.

Vid ICP-OES-analysen av rodomullen med vatten som extraktionsmedel analyserades samma element som vid analys av blomstermull. I tabell 12 kan man se vilka koncentrationer i ppm man lyckades extrahera från provet. Koncentrationen för Cu är under detektionsgränsen medan de andra koncentrationerna kunde mätas. Med vatten som extraktionsmedel lyckades man extrahera mest av



Ca. På rodomullpåsen står det att det ska finnas 140 ppm K i mullen. Då lyckades man extrahera 28 % av det som finns i provet (39 ppm). Andelen är mindre jämfört med blomstermullen med vatten som extraktionsmedel, då man lyckades extrahera 40 % av K. Man lyckades endast extrahera 6 % av det tillgängliga P i mullen (1,1 ppm). På rodomullpåsen står det att det ska finnas 20 ppm P i mullen. Denna andel är ungefär samma för blomstermullen, så det ser ut som om lösningens pH inte skulle inverka på mängden P som kan extraheras från dessa två prov, då man använder vatten som extraktionsmedel.

**Tabell 12.** Koncentrationer för vissa element i rodomullen efter extraktionen med vatten med ICP-OES som analysmetod.

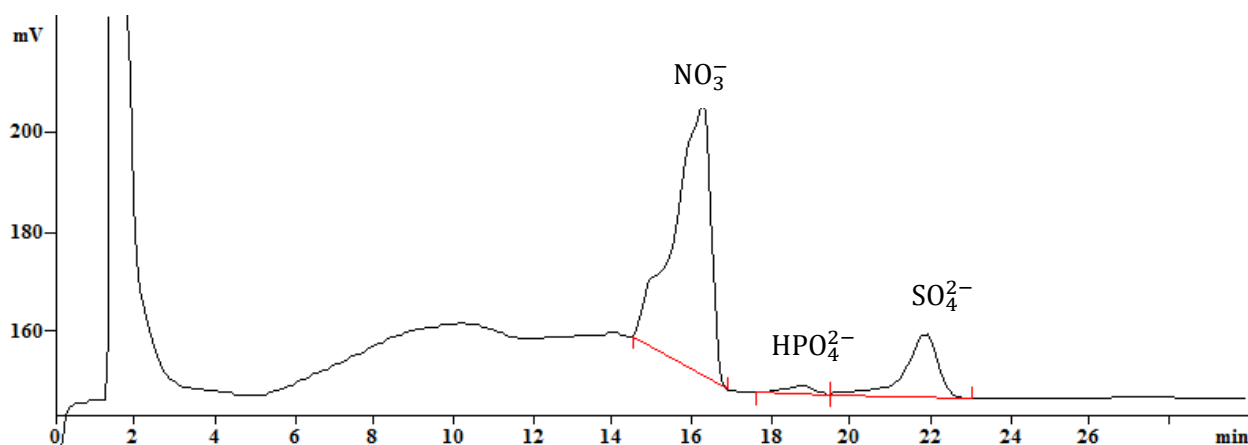
	<b>B (ppm)</b>	<b>Ca (ppm)</b>	<b>Cu (ppm)</b>	<b>Fe (ppm)</b>	<b>K (ppm)</b>	<b>Mg (ppm)</b>	<b>Mo (ppm)</b>	<b>P (ppm)</b>	<b>S (ppm)</b>	<b>Zn (ppm)</b>
<b>vatten</b>	0,04	47	<0,002	0,70	39	16	0,004	1,1	12	0,06
<b>Olsen</b>	<0,002	23	0,01	9,3	12	3,3	0,018	3,1	2,1	<0,02
<b>Mehlich-3</b>	<0,002	203,93	0,08	54,82	22,96	37,18	<0,003	4,69	<0,03	<0,02

#### 4.2.2. Extraktion med Olsen

Vid analysen av rodomullen med Olsen som extraktionsmedel mättes pH efter extraktionen till 8,09, vilket är nästan samma som för blomstermullen (8,22) efter extraktion med Olsen. Den mängd fosfor som finns i provet förekommer till största del då i formen av  $\text{HPO}_4^{2-}$ , se figur 10. Kalibreringslösningarna framställdes enligt detta antagande. När man mätte pH för endast extraktionsmedlet kunde man se att rodomullen hade sänkt pH mer än när man extraherade blomstermullen. pH för Olsen-extraktionsmedlet mättes till 8,50.

När man analyserade den extraherade och filtrerade analyslösningen med jonkromatografi fick man ett kromatogram som tydligt visar de analyserade jonerna. Man kan dock se att baslinjen inte är rak i detta fall heller utan det förekommer ett par extra pika, precis som vid analys av blomstermullen. Figur 13 visar jonkromatogrammet för endast Olsen-extraktionsmedlet. Kromatogrammet för den extraherade rodomullen med Olsen som extraktionsmedel kan ses i figur 21. Piken som börjar efter 14 min och slutar vid 16 min är  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  rinner ut vid 19 min och den sista piken vid 22 min är  $\text{SO}_4^{2-}$ . Man märker att när piken för  $\text{NO}_3^-$  börjar så sjunker konduktiviteten för baslinjen, vilket

betyder att det inte är så mycket av  $\text{NO}_3^-$ -arean man inte kan ta i beaktande och som inte kan användas vid beräkningarna. Kromatogrammet ser helt annorlunda ut än det kromatogram man får vid extraktion med vatten (figur 19) men det liknar det som man får för blomstermullen med Olsen som extraktionsmedel (figur 14).



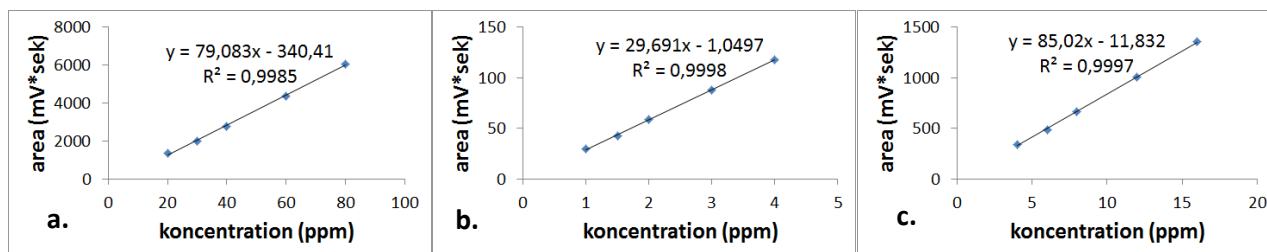
**Figur 21.** Jonkromatogram över rodormullen med Olsen som extraktionsmedel.

Jonkromatografianalysen gjordes på samma sätt som tidigare, se avsnitt 4.1.1. Medelvärden för pikarean och den relativa standardavvikelsen i procent ses från tabell 13 och de används vid fortsatta beräkningar. Man kan se att den relativa standardavvikelsen för de flesta fallen är mycket  $<1\%$ , vilket tyder på att analysen lyckats. Värdena för de relativa standardavvikelserna varierar mera än vad de gjorde för blomstermullen med Olsen som extraktionsmedel, men i detta fall är vissa värden ändå lägre.

**Tabell 13.** Medeltalet av pikareorna för de analyserade jonerna med den relativa standardavvikelseprocenten med Olsen som extraktionsmedel, prov: rodormull.

	$\text{NO}_3^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{HPO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{SO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %
kal. lösn. 1	1 339,26	0,9	29,30	2,0	338,06	0,2
kal. lösn. 2	1 975,24	0,2	42,83	1,2	488,79	0,3
kal. lösn. 3	2 773,25	0,1	58,29	1,4	667,07	0,3
kal. lösn. 4	4 351,86	0,1	87,77	0,9	1 005,25	0,3
kal. lösn. 5	6 047,35	0,2	118,00	1,6	1 352,60	0,3
provlösning	3 444,71	0,6	77,62	3,5	703,57	0,3

Kalibreringskurvorna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  kan ses i figur 22. Kalibreringen har lyckats bra, för korrelationskoefficientens värde är mycket nära ett för kalibreringslinjernas ekvationer. Ekvationen i figur 22 a och pikarean i tabell 13 ger att koncentrationen för  $\text{NO}_3^-$  är ungefär 48 ppm medan koncentrationen för  $\text{HPO}_4^{2-}$  respektive  $\text{SO}_4^{2-}$  är ungefär 2,6 ppm och 84 ppm. Ekvationerna för dessa joner kan ses i figurerna 22 b och c.



**Figur 22.** Kalibreringskurvor för **a.**  $\text{NO}_3^-$ , **b.**  $\text{HPO}_4^{2-}$  och **c.**  $\text{SO}_4^{2-}$  för analys av rodomull efter extraktion med Olsen.

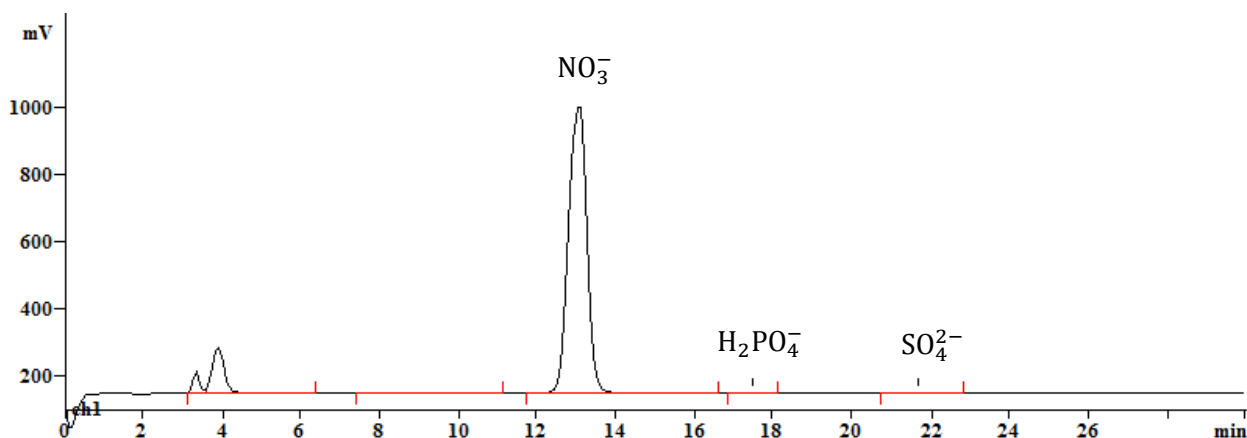
Vid ICP-OES-analysen av rodomullen med Olsen som extraktionsmedel analyserades samma element som tidigare. I tabell 12 kan man se vilka koncentrationer i ppm man lyckats extrahera från provet. När endast Olsen-extraktionsmedlet analyserades fick man en koncentration på 0,519 ppm för Ca, 0,008 ppm för Fe, 11,848 ppm för K, 0,440 ppm för Mg och 0,003 ppm för Mo, vilka högst antagligen är kontaminerings. Koncentrationen för de andra elementen är under detektionsgränserna och anses vara obetydliga för beräkningarna. Extraktionsmedlets koncentrationer subtraheras bort från det man får vid analys med Olsen. Från tabellen kan man se att för B och Zn är koncentrationerna under detektionsgränsen, vilket är fallet också för blomstermullen. Enligt denna analys finns det mest Ca i provet (23 ppm). Av den mängd K som finns i provet (12 ppm) har man extraherat ungefär 8 %, då det enligt påsen finns 140 ppm K i mullen. Denna mängd är hälften av det man lyckades extrahera från blomstermull med Olsen. Skillnaden i pH för dessa två prover är dock inte stor så det finns antagligen en annan orsak till denna skillnad. Av den mängd P som finns i rodomullen (3,1 ppm), extraherades ungefär 16 %. Denna andel är nära det man extraherade i blomstermullen (14 %). Från detta kan man dra slutsatsen att Olsen lämpar sig lika bra (eller dåligt) för dessa två prover.

#### 4.2.3. Extraktion med Mehlich-3

Vid analysen av rodomullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel mättes pH efter extraktionen till 2,85, vilket är över en halv pH-enhet lägre än för lösningen med den extraherade blomstermullen i Mehlich-3. Mängden fosfor som finns i provet förekommer till största del i formen av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , vilket kan ses i figur 10. Kalibreringslösningarna framställs enligt detta antagande. pH för endast

Mehlich-3-extraktionsmedlet mäts till 2,53, så när man utförde extraktionen av rodomullen så höjdes pH lite.

Eftersom extraktionsmedlet innehåller  $\text{NO}_3^-$  analyserades det för att sedan få reda på hur dess mängd påverkar provets koncentrationsberäkningar. Kromatogrammet för endast Mehlich-3 kan ses som figur 16. I figuren kan man se att responsen och piken för  $\text{NO}_3^-$  är mycket stor. Kromatogrammet för den extraherade rodomullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel kan ses i figur 23. Pikarna runt 4 min är anjoner från extraktionsmedlet och provet. Piken runt 13 min är  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  når detektorn lite före 18 min och den sista piken före 22 min är  $\text{SO}_4^{2-}$ .  $\text{NO}_3^-$ -piken är mycket större jämfört med pikarna för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$ , men man får dock en respons för de två andra analyserade anjonerna. Kromatogrammet liknar det som man får vid extraktion med vatten, och det man får för blomstermullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel.



**Figur 23.** Jonkromatogram över rodomullen med Mehlich-3 som extraktionsmedel.

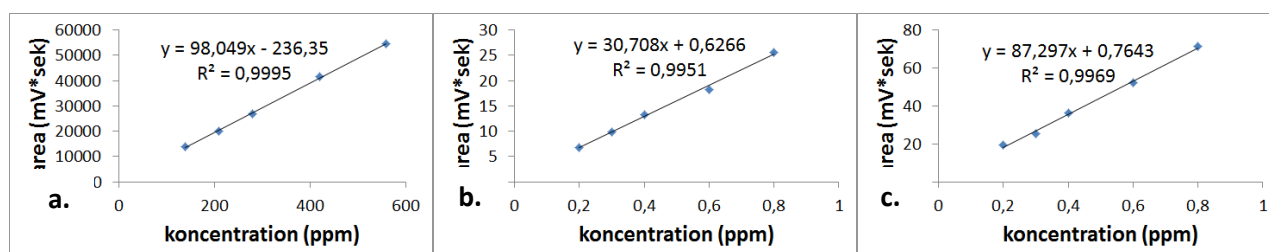
Jonkromatografianalysen gjordes på samma sätt som tidigare. Medelvärdet för pikareorna och den relativa standardavvikelsen i procent kan ses i tabell 14 och de används vid fortsatta beräkningar. Man kan se att den relativa standardavvikelsen i de flesta fall är  $\approx 1\%$ . I tabellen kan man märka att pikarean för  $\text{NO}_3^-$  för endast extraktionsmedlet är igen större än pikarean för provlösningen. Detta betyder att  $\text{NO}_3^-$ -koncentrationen har sjunkit under extraktionen. Orsaken till denna koncentrationsminskning känner man inte till i detta fall.

Kalibreringskurvorna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  med korrelationskoefficienter visas i figur 24. Korrelationskoefficientens värde är nästan ett för kalibreringslinjernas ekvationer. Provlösningen utspäddes i förhållandet 1:50 före analysen och detta tas i beaktande då man ger den slutgiltiga koncentrationen. Ekvationen i figur 24 b och pikarean i tabell 14 ger att koncentrationen för  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  är ungefär 13 ppm. För  $\text{SO}_4^{2-}$  får man en koncentration på ungefär 24 ppm då man använder

ekvationen i figur 24 c. Koncentrationen för  $\text{NO}_3^-$  är negativ då man räknar ut koncentrationen för endast extraktionsmedlet och för provlösningen, vilket man inte kan få. På grund av detta kan man inte ge ett värde för  $\text{NO}_3^-$ -koncentrationen när man använder Mehlich-3 som extraktionsmedel.

**Tabell 14.** Medeltalet av pikareorna för de analyserade jonerna med den relativa standardavvikelseprocenten med Mehlich-3 som extraktionsmedel, prov: rodomull.

	$\text{NO}_3^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %	$\text{SO}_4^{2-}$ (area, mV·s)	rel. stand. avvik., %
kal. lösn. 1	13 787,09	0,6	6,79	2,2	19,44	3,0
kal. lösn. 2	20 068,72	0,1	9,84	1,4	25,55	0,4
kal. lösn. 3	26 880,94	0,2	13,30	0,2	36,15	1,6
kal. lösn. 4	41 440,99	0,2	18,20	2,5	52,07	1,3
kal. lösn. 5	54 499,89	0,3	25,63	1,9	71,39	1,9
mehlich-3-medel 1:50	32 446,14	0,1	-	-	-	-
provlösning	26 785,98	0,2	8,40	5,2	41,93	4,2



**Figur 24.** Kalibreringskurvor för **a.**  $\text{NO}_3^-$ , **b.**  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  och **c.**  $\text{SO}_4^{2-}$  för analys av rododendron efter extraktion med Mehlich-3.

Vid ICP-OES-analysen av rododendron med Mehlich-3 som extraktionsmedel analyserades samma element som tidigare. I tabell 12 kan man se vilka koncentrationer i ppm man lyckats extrahera från provet. Lösningen utspäddes i förhållandet 1:10, och detta tas i beaktande vid beräkningarna. När endast Mehlich-3-extraktionsmedlet, som också utspäddes i förhållandet 1:10, analyseras får man en koncentration på 0,10 ppm för Fe och 12,09 ppm för K. Koncentrationen för de andra elementen är under detektionsgränserna och anses vara obetydliga för beräkningarna. Extraktionsmedlets koncentrationer subtraheras från det man får vid analys med Mehlich-3. I tabellen kan man se att koncentrationen för B, Mo, S och Zn är under detektionsgränsen, och man får inte reda på dessa koncentrationer. Detta var fallet också för blomstermullen. Fast man med jonkromatografianalysen

kan visa att det finns  $\text{SO}_4^{2-}$ , så är det underligt att man inte får något S med ICP-OES. Av den mängd K som finns i provet (23 ppm) kan man extrahera 16 % vilket är hälften av det man kunde extrahera från blomstermullen med Mehlich-3. Denna mängd är större än för Olsen men mindre än för extraktionen med vatten för rodomullen. Av mängden P (4,7 ppm) kan man extrahera ungefär 23 % med Mehlich-3, vilket också är hälften av mängden som extraherades från blomstermullen. Denna andel är dock mycket bättre jämfört med fallen då vatten och Olsen används som extraktionsmedel.

### 4.3. Betydelsen av extraktionsmedlet

Från tabell 15 kan man se koncentrationerna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  och  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  då man analyserade blomster- och rodomullet med jonkromatografi. Vid jonkromatografianalysen för både blomster- och rodomullen lyckades man extrahera den största koncentrationen av  $\text{NO}_3^-$  då man extraherade med vatten. Orsaken till detta är att  $\text{NO}_3^-$ -salter löses i vatten mycket bra [26]. På grund av att Mehlich-3-extraktionsmedlet innehåller en hög koncentration av  $\text{NO}_3^-$  så går det inte att analysera denna jon med detta medel. pH är också lite på den sura sidan för dessa två fall (6,44 för blomstermullen och 3,78 för rodomullen med vatten, 3,42 för blomstermullen och 2,85 för rodomullen med Mehlich-3) och därför lyckades man inte extrahera så mycket  $\text{NO}_3^-$  då man använde Olsen som extraktionsmedel. För att pH var  $<7$  för både blomster- och rodomullen lämpade vatten och Mehlich-3 bättre än Olsen. Olsen lämpar sig bäst för analys av basisk och kalkhaltig jordmån, vilket inte var fallet för dessa prov [4, 9].

Enligt olika undersökningar lämpar Olsen-extraktionsmedlet sig bäst för analys av fosforhalter i basisk omgivning [4]. För både blomster- och rodomullen mättes pH till surt, men när man mätte pH efter extraktionen med Olsen var pH på den basiska sidan. Fastän man skulle tänka sig att Olsen skulle ha lämpat sig bäst så lyckades man extrahera mest av fosforföreningen med Mehlich-3-medlet. I dessa fall förekom P som  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Vid högre koncentrationer av fosforföreningar skulle Olsen möjligen ha fungerat bättre [5, 11]. Vid extraktionen och analysen av  $\text{SO}_4^{2-}$  i både blomster- och rodomullet fungerade vattnet igen bäst som extraktionsmedel. För att  $\text{SO}_4^{2-}$ -salter är mycket vattenlösliga kan det vara bra att använda andra extraktionsmedel.

**Tabell 15.** Sammanställning över koncentrationen av  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  och  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  i blomster- och rodomull med vatten, Olsen och Mehlich-3 som extraktionsmedel.

	$\text{NO}_3^-$ (ppm)	$\text{SO}_4^{2-}$ (ppm)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ (ppm)	$\text{HPO}_4^{2-}$ (ppm)
<b>blomstermull, vatten</b>	180	54	4,6	-
<b>blomstermull, Olsen</b>	45	11	-	9,1
<b>blomstermull, Mehlich-3</b>	-	30	90	-
<b>rodomull, vatten</b>	190	37	1,8	-
<b>rodomull, Olsen</b>	48	8,4	-	2,7
<b>rodomull, Mehlich-3</b>	-	24	13	-

När man analyserade de extraherade lösningarna med ICP-OES kunde man märka att för de flesta elementen var Mehlich-3 det bästa extraktionsmedlet. Detta var fallet för båda mullsorterna. Dessa resultat stämmer bra överens med att Mehlich-3 är ett bra multinäringsämnes-extraktionsmedel [10, 11]. För extraktion av K och S lämpade vatten sig bäst. För S kunde man märka detta också vid jonkromatografianalysen av  $\text{SO}_4^{2-}$ .

När man räknade ut den procentuella andelen extraherat K och P kunde man också se att även man får en viss koncentration för de analyserade elementen så får man inte reda på den verkliga koncentrationen [5]. Man kunde märka att P koncentrationen var högre när man analyserade lösningarna med jonkromatografi. Detta tyder på att man inte lyckats extrahera all P vid ICP-OES analys. Om man istället hade gjort ICP-OES analysen genom att upplösa mullproven i en bomb och därefter mätt halterna av de olika elementen hade man möjligen fått andra koncentrationer för elementen. Det är kombinationen av vilka element som analyseras och vad pH är för lösningen som avgör hur bra extraktionen lyckas.

## **5. Didaktisk del**

### **5.1. Kopplingen av kemin till vardagen**

Kemiundervisningen har under de senaste årtiondena stött på ett antal interrelaterade problem. Ett av problemen är överbelastning. Läroplanerna och kursinnehållen har blivit för fullpackade med material och fakta har blivit isolerade från sina vetenskapliga ursprung. Dessa fakta undervisas också på ett sådant sätt att studerandena inte vet hur de ska kombinera de lösryckta bitarna. Studerandena kan lösa olika problem utgående från vissa modeller som har blivit presenterade för dem men de kan inte lösa problem med kända begrepp då problemet presenteras på ett nytt sätt. Deras kunskap är fragmentarisk och de kan inte koppla samman kunskap från ett område med kunskap från ett annat. Ett av problemen är också att de som fortsätter att studera kemi efter de obligatoriska kurserna anser att det förekommer brist på relevans inom kemiundervisningen. De ser inte kopplingen mellan kemin och det vardagliga, utan det som undervisas anses inte höra ihop med vår omgivning och det rör dem inte personligen. Det förekommer också otillräcklig betoning på kemins betydelse för fortsatta studier [27]. Dessa problem kan lösas på olika sätt.

Många studerande upplever att läroplanen i kemi är abstrakt och att det är svårt att lära sig det som man behöver lära sig. Dessutom tycker de att den är irrelevant med tanke på deras egna liv och den värld de lever i [28]. Detta problem har man försökt lösa genom att man utveckla något som kallas för helhetsskapande undervisning och läro- och kursplaner [28]. I helhetsskapande undervisning utgår man från ett fenomen i vardagen där man sedan använder kemin för att förklara och förstå det. Detta leder till att man då man undervisar helhetsskapande kopplar ihop olika begrepp från olika delar av kemin så att studerandena ska få en bättre förståelse av helheten. Då märker man också att till exempel vissa begrepp och delar av elektrokemin hör ihop med framställning av lösningar. De idéer och koncept som valts, och i vilka sammanhang de studeras, ska öka ungdomarnas förståelse för hur kemin bidrar till deras eller andras liv över hela världen och hjälpa dem att få en bättre



förståelse för den naturliga miljön omkring dem [28, 29]. Studerandena tycker om att relatera kemiska principer till vardagen [30]. Genom att undervisa med olika helheter så förenklas eller reduceras överbelastningen [27].

Det finns fyra olika modeller att se på dessa helheter. Den första modellen är att se helheten som en direkt tillämpning av begreppen, där man illustrerar deras användning och betydelse. Det kan stå i kurs- eller läroplanen olika situationer eller händelser från studerandens personliga och sociala liv som man ska behandla. Dessa teman behandlas sedan på ett sådant sätt att studerandena inser kemins betydelse i det. En annan modell är att se helheten som en växelverkan mellan begrepp och tillämpningar. Enligt denna modell så kan man behandla ett tekniskt instrument och se hur kemin tillämpas i detta fall. Begreppen är inte bara relaterade till sina tillämpningar utan dessa tillämpningar påverkar också begreppets betydelse. Den tredje modellen är att se helheterna genom personlig mental aktivitet. I denna modell kan man utnyttja berättelser som har de olika begreppen inbakade i sig. Den sista modellen är att se helheten som de sociala förhållandena där helheten ligger som en kulturell enhet i samhället. Enligt denna modell studerar man aktuella händelser och studerandenas aktiviteter ur ett sådant perspektiv att man kopplar kemin till dem [27].

Ett resultat av att anta en helhetsskapande metod är att vetenskapliga idéer introduceras utgående från ”behov av att veta” (eng. ”need to know”). Med andra ord används vetenskapsidéerna när de behövs för att hjälpa till att utveckla förståelse för fenomen och begrepp i den specifika helheten som studeras [28, 29, 30]. Detta leder därför till att det är osannolikt att ett konceptområde kommer att introduceras och utvecklas i sin helhet i en viss helhet, vilket kan vara fallet i mer konventionella (ämnesbaserade) kurser [29]. Genom att undervisa med olika koncept och helheter så ger man en mening till de kemiska koncept som studeras, det vill säga studerandena inser betydelsen av kemin i vår vardag och omgivning, kemin är inte mera ett ämne som inte skulle beröra dem personligen [27, 28]. Om de studerande är mer intresserade och motiverade av det som undervisas på lektionerna så ökar det deras aktivitet vilket leder till förbättrade studieresultat [30].

För att uppnå dessa mål så har man utvecklat läroplanen för vissa kurser för olika stadier. Studerande som har gått på kurser som har haft en helhetsskapande undervisning skriven i läroplanen har förstått helheter i kemin bättre än de som har gått på kurser med en traditionell kursplan [29, 30]. När man undervisar enligt en helhetsskapande princip så leder det till att helheterna ger upphov till frågor hos de studerande och får dem att se en mening i att utvidga sina kunskaper [28]. Dessutom har studerandenas intresse för kemi och andra naturvetenskaper bevarats och en större andel av studerandena har valt fortsatta studier som har haft inriktningar mot kemi

[29]. Studerandenas förståelse för vetenskapliga idéer och attityder är bättre när man undervisar kemi så att man tar olika sammanhang i beaktande. Dessutom får de bättre resultat i prov [29].

Men hur ska man ge studerandena en orsak att gå vidare till nästa helhet med nya koncept eller till nästa uppsättning helheter på ett naturligt sätt [28]? Man borde också knyta ihop de olika helheterna på ett naturligt sätt. Samlingen av helheter som används måste vara sådan att undervisningen av begrepp i ett visst sammanhang ökar sannolikheten för att dessa begrepp kommer att överföras av studeranden till förståelsen av andra helheter [27].

## **5.2. Utveckling av ett laborationsarbete för ämneskursen analytisk kemi**

Ett av målen med laborationen om extraktion och jonkromatografianalys var att utveckla en laboration som skulle vara kopplad till något i vår omgivning och vardag. Tanken bakom detta är att olika studier har visat att när man kopplar olika fenomen i vår omgivning och vardag till kemiundervisningen så upprätthålls elevernas och studerandenas intresse. Med denna laboration vill man att studerandena skall inse betydelsen av att veta koncentrationen av vissa viktiga joner i marken. Koncentrationen av jonerna berättar om hur marken mår och hur man borde behandla den. Begrepp såsom extraktion, fast prov, joner och jonkromatografi kopplas samman och studerandena får en inblick i hur man i olika laboratorier kan analysera fasta prov där man vill analysera jonerna. Man analyserar joner och inte grundämnen eftersom det är joner i dessa former som växterna upptar från marken.

Experimentet med extraktion av jordprover och analys med jonkromatografi utvecklades till en laboration för ämneskursen analytisk kemi. Studerandena analyserade  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  och  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i blomstermull med extraktion med vatten och analys med jonkromatografi.

### **5.2.1. Arbetsbeskrivning**

Arbetsbeskrivningen (se bilaga 1) sammanställdes med tanken att det skulle ingå delar som studerandena själv skulle läsa och delar som läraren/assistenten skulle berätta om. Detta gjordes med tanke på att alla lär sig på olika sätt och på så sätt skulle man också få variation på det hela. Läraren skulle också ha en större roll jämfört med andra laborationer som studerandena utfört under sin studietid.

Det första som ingår i arbetsbeskrivningen är en bakgrund till hela laborationen. Tanken med detta var att man snabbt skall få en inblick i varför man gör hela laborationen och hur denna laboration är kopplad till vårt liv och vår omgivning. Efter detta beskrivs kort principen bakom jonkromatografi och hur man kan dra slutsatser om de analyserade anjonernas koncentrationer i jordprovet. Det är lärarens uppgift under laborationstillfället att berätta mer om principen om jonkromatografi och om instrumentet. På detta sätt har också studerandena möjlighet att ställa frågor direkt om de undrar över något. Det går också att utveckla en diskussion om det är något de är speciellt intresserade av. Lärarens uppgift är att utöver det planerade också berätta om det som just denna grupp är intresserad av. På detta sätt stöder man studerandenas intresse.

Efter den korta introduktionen till laborationen följer den egentliga arbetsbeskrivningen. Ordningsföljden för de olika arbetsmomenten i laborationen är sådan att studerandena inte har alltför mycket väntetid, utan de kan gå från ett moment till ett annat. Momentet med extraktion utförs först eftersom man är tvungen att vänta 60 minuter före man kan filtrera lösningen. Under denna väntetid hinner studerandena framställa kalibreringslösningarna och förbereda jonkromatografen för analys. Om man i stället skulle börja med framställningen av lösningarna skulle man vara sysslolös under den tid man väntar på att extraktionen slutförs. Det tar en stund för jonkromatografen att bli färdig för analys eftersom man mäter baslinjen först. Detta leder till att man hoppar fram och tillbaka mellan momenten med framställningen av lösningarna och mätning av baslinjen. Denna ordning för arbetsmomenten är den snabbaste.

Arbetsbeskrivningen är detaljerad för de delar som berör extraktionen och kalibreringslösningarnas framställning. Detta är ett medvetet val, liksom valet av att läraren berättar hur instrumentet fungerar före studerandena sätter den igång med hjälp av lärarens instruktioner. Standardlösningen är framställd på förhand, för att säkerställa att jonernas koncentrationer är korrekta. Man skulle också kunna låta studerandena att framställa standardlösningen själv, men då borde läraren repetera för studerandena hur man beräknar koncentrationer i ppm, vilket inte är en del av kursen.

Momentet som beskriver beräkningar av pikareorna för jonerna är igen mycket detaljerat med symboler och ikoner från datorprogrammet som analysen och beräkningarna utförs med. Denna del av arbetsbeskrivningen är detaljerad för att studerandena ska ha ett stöd som hjälper dem på vägen. Läraren kan dock helt bra börja med att för en pik visa hur arean bestäms enligt de steg som finns på beskrivningen. På detta sätt får studerandena en till modell att ta hjälp av.

Frågorna och uppgifterna för rapporteringen är av varierande svårighetsgrad och arbetsbördan för dem varierar. Det finns endast fyra frågor men deras uppgift är att täcka hela laborationen. Den första frågan handlar om jonkromatografi och med den kontrollerar man om studerandena har förstått analysmetoden. I den andra frågan krävs logiskt tänkande då man ska koppla ihop jonernas koncentrationer med pikareans storlek. När studerandena ska bestämma koncentrationerna för  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  och  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  i provet så kontrollerar man om studerandena har insett kalibreringslösningarnas betydelse och hur deras kända koncentrationer och pikareor ska tillämpas för att få reda på provets koncentration. Man ser hur de studerande kan tillämpa olika kemiska begrepp då de ska svara på frågan om extraktion. Denna fråga är den som studerandena ska tänka mest kemi och de kan inte heller hitta ett direkt svar i sina kursanteckningar.

### 5.2.2. Frågeformulär

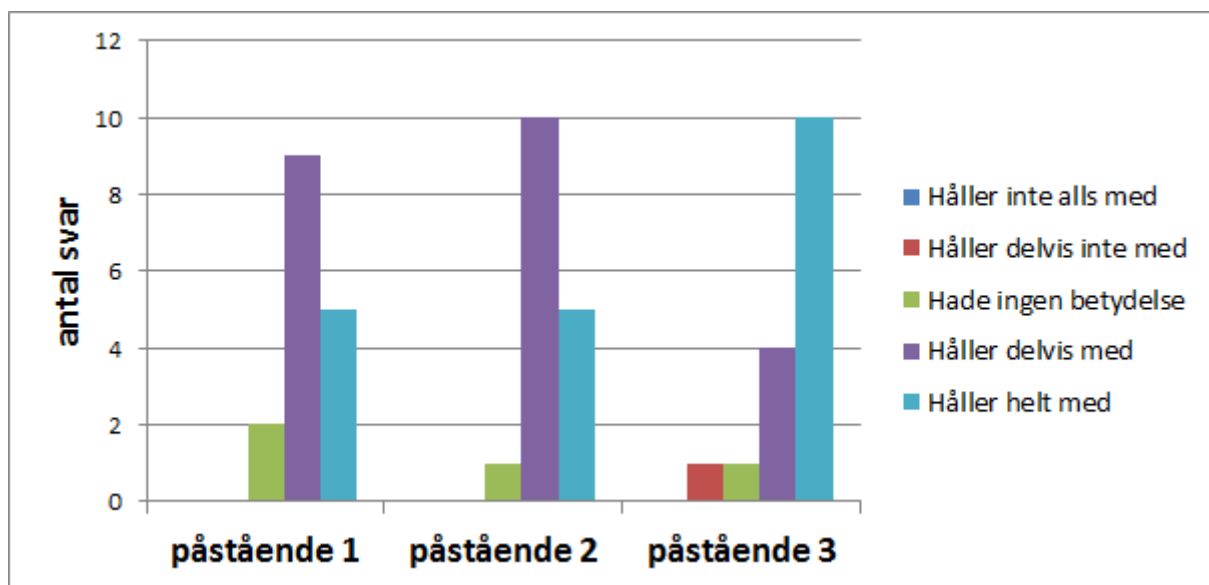
Frågeformulärets (se bilaga 2) funktion var att undersöka studerandenas åsikter angående laborationen om extraktion och analys med jonkromatografi, arbetsbeskrivningen och lärarens roll under laborationer. Denna information används till att utveckla laborationen för framtida gånger. Frågeformuläret bestod av tre påståenden om laborationen som studerandena skulle ta ställning till. Dessutom skulle de svara kort på ett par frågor. De hade också en möjlighet att kommentera under ”andra kommentarer” sådana saker som inte frågades i formuläret. Av de 21 studerandena som deltog i laborationen svarade 16 stycken, vilket ledde till en svarsprocent på ungefär 76 %, vilket kunde vara högre för att få mer tillförlitliga resultat.

De tre påståendena var möjligen skrivna på ett positivt sätt, vilket kunde styra studerandenas svar åt ett visst håll. Påstående 1 lydde enligt följande: ”Laborationen stödde min förståelse av jonkromatografi”, påstående 2: ”Kalibreringens betydelse och utförande framgick bra”, och påstående 3: ”Laborationens svårighetsgrad var passlig”. Studerandena kunde kryssa i alternativen ”håller inte alls med”, ”håller delvis inte med”, ”hade ingen betydelse”, ”håller delvis med” eller ”håller helt med”. I figur 25 kan man se hur studerandena har tagit ställning till påståendena.

Man kan se att studerandenas svar i alla tre påståenden är mycket förskjutna åt höger och alternativen ”håller delvis med” och ”håller helt med”. När man ger alternativet ”håller inte alls med” ett poäng och alternativet ”håller helt med” fem poäng och de andra alternativen poängsätts där emellan får påståendet 1 medeltalet 4,2, påståendet 2 4,3 och påståendet 3 4,4. Dessa värden tyder på att laborationen har hjälpt eleverna att förstå principen för jonkromatografi, kanske

framförallt eftersom läraren under laborationens gång berättade om analysmetoden som studerandena redan tidigare under kursens gång hade behandlat.

Studerandena tycker att de också har förstått kalibreringens betydelse, då man får ett medeltal på 4,3. Men när laborationsrapporterna skulle göras och rättas var det ovanligt många som inte visste hur de skulle börja eller använda kalibreringens värden. Man fick nog hjälpa för att studerandena skulle klara av att beräkna provets koncentrationer. Dessutom fick man vid sista fältet med rubriken ”andra kommentarer” kommentarer såsom ”gällande rapporteringen var det lite svårt att förstå hur koncentrationen borde beräknas med kalibreringslinjer” och ”jag visste inte alls hur jag skulle räkna ut de olika sakerna/ få fram vettiga svar”. Dessa kommentarer är inte heller i linje med vad som har kryssats för vid påstående 2 eller så har studerandena förstått idén efter att de har fått hjälp. Utgående från detta kan man ändå inte dra slutsatsen på att denna del av laborationen och rapporteringen skulle ha varit för svår då största delen av studerandena ändå har förstått vad som ska göras och de inte har behövt tips på hur man ska gå till väga.



**Figur 25.** Statistik över hur studerandena har tagit ställning till de tre påståendena, där påstående 1 lyder ”Laborationen stödde min förståelse av jonkromatografi”, påstående 2 lyder ”Kalibreringens betydelse och utförande framgick bra” och påstående 3 lyder ”Laborationens svårighetsgrad var passlig”.

Enligt studerandena har dock svårighetsgraden för laborationen varit passlig, då man får ett medeltal på 4,4 vid påstående tre om laborationens svårighetsgrad. Enligt detta så skulle laborationen inte behövas göras lättare eller svårare utan den är bra som den är. Beroende på hurdana de andra laborationerna i kursen är kan man fundera på variation av nivån för de olika

laborationerna, så att man skulle ha någon lite lättare och någon laboration som skulle vara mer krävande och som skulle utmana studerandena mer.

När man frågade studerandena vad de anser att man borde ändra på i arbetsbeskrivningen så tyckte de att den var bra och att man inte behöver göra desto större förändringar på den. Vissa av studerandena tyckte dock att det kunde beskrivas hur labbrapporten ska skrivas eller att de skulle få tips om hur rapporten ska göras. Detta är något som inte behöver ingå i arbetsbeskrivningen för de har redan tidigare gått på laborationskurser i vilka de skrivit rapporter och fått tips och lärt sig hur det ska göras. Om studerandena ännu i detta skede av studierna känner sig osäkra med rapportskrivandet kan de söka hjälp via internetet eller gå till läraren och be om hjälp.

I frågeformuläret frågades också om vad de har för åsikt om vilken roll läraren ska ha under laborationstillfället. Denna fråga ställdes för att man som lärare vill att ens studerande ska klara sig så bra som möjligt, och med den information man får från studerandenas svar kan man som lärare fundera på sitt eget sätt att undervisa och handleda och om man borde ändra på något.

En stor del av studerandena tycker att lärarens roll under laborationstillfällen är att vägleda och handleda. Studerandena skrev som svar bland annat ”hjälp att komma igång med labbet och vägleder”, ”läraren/assistenten borde handleda och stöda under laborationen” och ”hålla koll att allt görs rätt, vägleda vid behov mm.”. Dessa svar tyder också på att studerandena inte har laborerat så mycket under sina studier ännu och känner sig lite osäkra. Studerandena önskar också att ”läraren borde vara där och svara på alla dumma frågor”, och berätta mer än vad det står på arbetsbeskrivningen och visa sitt eget intresse för det man gör för ”det hjälper att lära sig om man får veta till och med fördjupande detaljer om saker och ting”.

Från studerandenas svar kan man dra den slutsatsen att de hoppas på att läraren skulle vara öppen och inte slå ner studerandenas frågor oberoende av hurdana de är och fördjupa deras kunskaper genom att visa sitt eget intresse för det som görs. De önskar också att läraren aktivt skulle vara med i laborationen men ändå inte göra allt för dem så att de inte behöver tänka själv. För att detta kunde utföras borde laborationsgrupperna vara små vilket man inte i alla kurser har möjlighet till så man tillämpar det som går att tillämpa.

### **5.2.3. Förbättringsförslag till arbetsbeskrivning**

Fastän studerandena inte tyckte att man borde ändra på arbetsbeskrivningen så märktes det att vissa finslipningar kunde göras. I den nuvarande arbetsbeskrivningen står det ”fyll provrören för

jonkromatografen med ca 0,835 ml provlösning och kalibreringslösningarna”. Om man använder en annan jonkromatograf så kan det hända att mängden lösning inte stämmer. Istället kunde man skriva att fylla provrören upp till 80 % med lösning, vilket skulle också gälla för andra instrument.

I fältet med andra kommentarer i frågeformuläret skrev några av studerandena att det skulle ha varit trevligt att på förhand veta att man inte kan utföra laborationen i ett utan att man är tvungen att komma tillbaka och korrigera pikareorna och att det fanns onödigt mycket tid då man inte kunde göra något. Man kunde i arbetsbeskrivningen ange att analysen tar en vis tid, denna gång 2 h och 40 min, varefter man kan utföra pikareakorrigeringsarna. På detta sätt skulle studerandena se att laborationen tar lång tid och att man måste vänta innan man kan utföra sista momentet.

Man skulle också kunna utföra en annan laboration vid sidan av denna, där de två laborationerna skulle stöda varandra. Bestämning av ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) i ett salt med jonbyte är en laboration som kunde utföras vid sidan av extraktion och jonkromatografianalys. Laborationen i vilken man bestämmer mängden ammonium kan hittas som bilaga 3. Denna laboration skulle konkretisera det som händer i separationskolonnen i jonkromatografen på ytterligare ett sätt. Laborationen är inte svår att utföra men man är tvungen att vänta innan man kan utföra vissa moment. Dessa två laborationer kunde bra utföras under samma laborationstillfälle, för då man laborerar på den ena och kommer till ett ställe då man måste vänta så kan man hoppa till den andra laborationen. På detta sätt kunde laborationerna kunna utföras parallellt.

## 6. Slutsatser

Från studien av blomstermullen och rodomullen kunde man se att det förekommer stora skillnader i koncentrationerna av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  i de två olika mulityperna. Koncentrationen av var och en av jonerna var högre i blomstermullen än i rodomullen. När analysen utfördes med jonkromatografi kunde man märka att det inte går att analysera  $\text{NO}_3^-$  då man använder Mehlich-3 som extraktionsmedel, på grund av den höga koncentrationen av  $\text{NO}_3^-$ . Andra extraktionsmedel lämpar sig bättre.

Ingendera av mulityperna var heller kalkhaltiga, vilket ledde till att extraktionsmedlet Olsen inte extraherade de fosforhaltiga jonerna bättre än Mehlich-3 som i vanliga fall anses vara det bästa extraktionsmedlet. Vid analysen kunde man dock se att vatten fungerar bättre för joner som är mycket vattenlösliga, såsom  $\text{NO}_3^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$ , jämfört med Mehlich-3.

Vid ICP-OES-analysen kunde man se att Mehlich-3 fungerar bäst som extraktionsmedel för både blomster- och rodomullen, då man analyserade viktiga element för växtlighetens tillväxt. I denna analys kunde man också se att då elementet löses bra i vatten var vatten det bästa alternativet för extraktionen.

I den didaktiska delen av avhandlingen utvecklades ett laboratoriearbete för kursen analytisk kemi. Meningen var också att laborationen skulle ha en vardagskoppling, studerandena skulle få en inblick i hur vissa begrepp hänger ihop och hur de tillämpas. Studerandena som utförde laborationen ansåg till största delen att den nya arbetsbeskrivningen inte behöver åtgärdas. Man kan tillägga lite tilläggsinformation, men grunden är bra som den är. Studerandena ansåg också att svårighetsgraden var passlig fastän det förekom svårigheter vid rapportskrivandet. De tyckte också att läraren aktivt ska vara med vid laborationstillfällen, och ha en aktiv roll utan att hjälpa för mycket.



## Referenser

- [1] Viktiga näringsämnen <http://eldoradochemical.com/fertiliz1.htm>, 17.1.2018.
- [2] Näringsämnen <http://www.ncagr.gov/CYBER/kidswrld/plant/nutrient.htm>, 17.1.2018.
- [3] I vilken form näringsämnen förekommer <https://www.extension.umn.edu/agriculture/nutrient-management>, 17.1.2018.
- [4] J. L. Walworth, Soil sampling and analysis, Arizona cooperative extension, The University of Arizona, 2010, 1-5.
- [5] C. Grant, N. Ziadi, B. Gagnon, D. Flaten, J. Schoenau, Integrating knowledge of nutrient forms and dynamics into improved nutrient management practices: a tribute to Régis Simard, Can. J. Soil Sci., 89, 2009, 133-144.
- [6] Provtagningsinstruktioner, <http://viljavuuspalvelu.fi/fi/naytteenotto-ohjeet>, 27.9.2017.
- [7] Martin R. Carter, Soil sampling and methods of analysis, CRC Press, Boca Raton, 1993, 5-13.
- [8] Kim H. Tan, Soil sampling, preparation, and analysis, 2<sup>nd</sup> ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2005, 7-10.
- [9] L. Six, P. Pypers, F. Degryse, E. Smolders, R. Merckx, The performance of DGT versus conventional soil phosphorus tests in tropical soils – an isotope dilution study, Plant Soil, 359, 2012, 267-279.
- [10] C. G. Kowalenko, M. Ihnat, Effects of limestone applications on soil pH and extractable elements in a cauliflower field study, Can. J. Soil Sci., 90, 2010, 655-665.

- [11] M. G. Nasseem, M. A. Hussein, G. S. A. Deriak, Evaluation of some methods for multi-nutrients extraction as soil tests in some Egyptian and Libyan soils, Alexandria Science Exchange Journal, 27, 2006, 7-17.
- [12] F. Rouessac, A. Rouessac, Chemical analysis; modern instrumentation methods and techniques, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2009, 93-104, 167-186, 309-324, 367-371.
- [13] Gary D. Christian, Analytical chemistry, 5<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 2003, 467-478, 517-522.
- [14] S. M. Khopkar, Basic Concept of Analytical Chemistry, 3<sup>rd</sup> ed. New Academic Science, Kent, 2012, 157-166, 255-284, 308-324.
- [15] D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, 9<sup>th</sup> ed., Freeman, New York, 2016, 432-571, 610, 720-725.
- [16] Jonkromatografi i praktiken, en vägledning och felsökningsguide, SeQuant.
- [17] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of instrumental analysis, 6<sup>th</sup> ed., Brooks/Cole, Belmont, 2007, 230-253, 255-269, 336-398, 839-844.
- [18] ICP-OES <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html>, 11.12.2017.
- [19] Figur 8 <http://www.chemiasoft.com/chemd/node/52>, 11.12.2017.
- [20] Figur 9 [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Flame\\_emission\\_schematic.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Flame_emission_schematic.png), 11.12.2017.
- [21] AAS, [http://www.kau.edu.sa/Files/130002/Files/6785\\_AAs.pdf](http://www.kau.edu.sa/Files/130002/Files/6785_AAs.pdf), 31.10.2017.
- [22] Basic UV/visible spectrophotometry, Spectro-Educational-Booklet-07.pdf, 27.11.2017.
- [23] S. R. Olsen, C. V. Cole, F. S. Watanabe, L. A. Dean, Estimation of available phosphorus in soil by extraction with sodium bicarbonate, Circular, 939, 1954, 1-19.
- [24] A. Mehlich, Mehlich 3 soil test extractant: a modification of Mehlich 2 extractant, Commun. in Soil Sci. Plant Anal., 15, 1984, 1409-1416.
- [25] Figur 10, <https://www.noble.org/news/publications/ag-news-and-views/2002/january/understanding-phosphorus-behavior-in-soils/>, 27.11.2017.

- [26]  $\text{NO}_3^-$ -löslighet <http://aquaexpert.se/vattenproblem/nitrat>, 16.1.2018.
- [27] J. K. Gilbert, On the nature of “context” in chemical education, *International journal of science education*, 9, 2006, 957-976.
- [28] A. M. W. Bulte, H. B. Westbroek, O. de Jong, A. Pilot, A research approach to designing chemistry education using authentic practices as contexts, *International journal of science education*, 9, 2006, 1063-1086.
- [29] J. Bennet, F. Lubben, Context-based chemistry: the Salters approach, *International journal of science education*, 9, 2006, 999-1015.
- [30] J. K. Gilbert et al. (eds.), *Chemical education: towards research-based practice*, Kluwer Academic Publishers, 2002, 165-184.

## Bilagor

### Bilaga 1

#### ARBETE 2: Extraktion + jonkromatografianalys

Växterna behöver vissa näringsämnen för att kunna växa. Dessa näringsämnen får de från jordmånen. Genom att göra analyser av jordmånen, får man reda på vilka näringsämnen och deras koncentrationer som finns tillgängliga för växterna. Utgående från resultaten kan man dra slutsatser om vilka näringsämnen som borde förekomma i gödslet och behovet för gödsling.

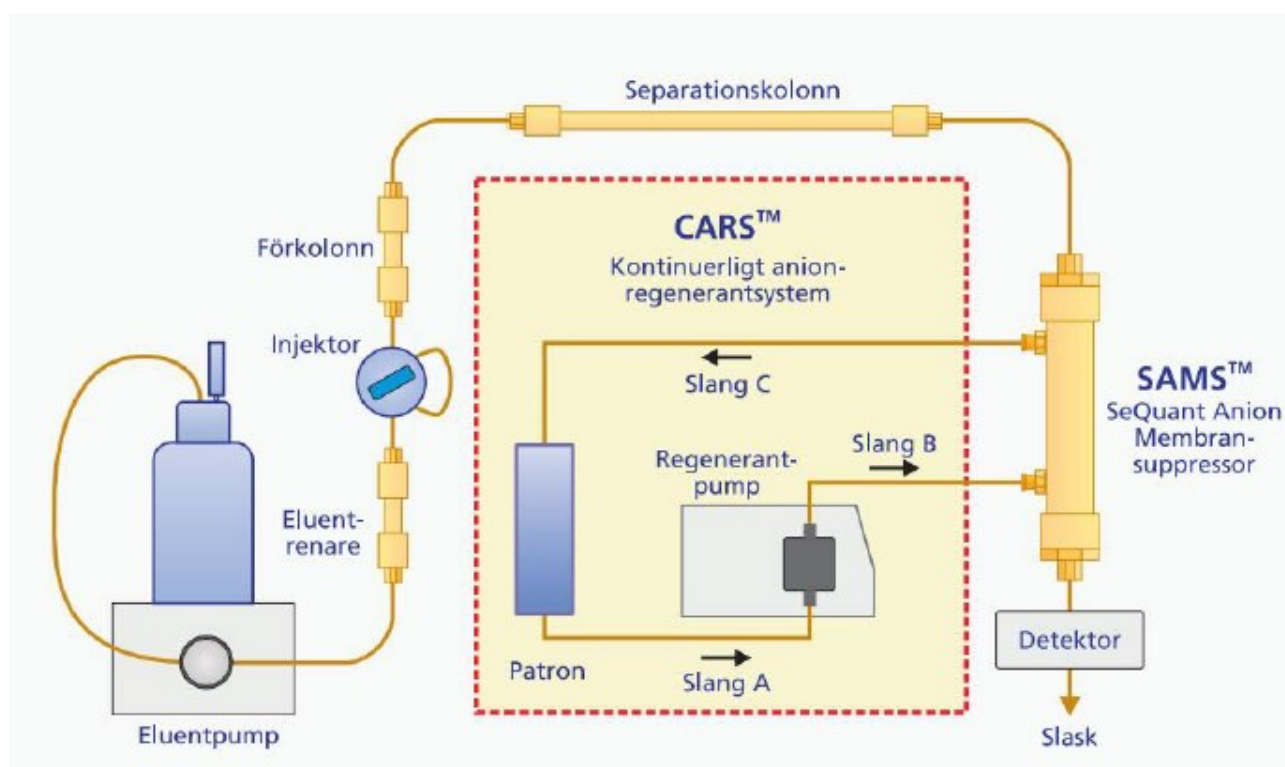
Arbetets mål är att identifiera anjonerna  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$ , och deras koncentrationer, som finns i markprovet, med jonkromatografi. Genom att jämföra jonernas retentionstider med kända lösningars retentionstider kan man identifiera jonerna. Koncentrationerna bestäms genom att göra en kalibrering med kända standardlösningar. Extraktionen av anjonerna från markprovet görs med vatten.

**Instrument:** Metrohm IC System med auto sampler med konduktivitetsdetektor

**Kolonn:** Metrosep Anion Dual 2

**Eluent:** 1,3 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 2,0 mM  $\text{NaHCO}_3$

Assistenten ger en beskrivning av instrumentet och hur det används på stället.



Funktionsschemat för ett jonkromatografi-instrument.

## ARBETSBEKRIVNING

Väg upp 5 g av det lufttorkade provet och tillsätt 25 ml jonbytt destillerat vatten. Rör om med magnetomrörare i 60 min. Filtrera lösningen efter extraktionen m.h.a. en vattenstrålepump. Filtrera en liten del av lösningen på nytt före injicering i jonbytarkolonnen med ett polydisc in-line- filter.









Tillred tre kalibreringslösningar genom att späda ut standardlösningen som fås av assistenten. Standardlösningen har koncentrationsblandningen 10 000 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 3 000 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 200 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Lämpliga koncentrationer för kalibreringslösningarna är:

- 100 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 30 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 2 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- 200 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 60 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 4 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$
- 400 ppm  $\text{NO}_3^-$ , 120 ppm  $\text{SO}_4^{2-}$ , 8 ppm  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

Framställ 10 ml av var och en av de tre olika kalibreringslösningarna.

Fyll provrören för jonkromatografen med ca 0,835 ml provlösning och kalibreringslösningarna. Sätt på locket på provrören, och ställ dem i instrumentets provrörsställ. Genomför analysen.

När analysen är genomkörd, beräkna pikareorna.

Börja med att trycka på  (chromatogram) och välj kromatogrammet som ska analyseras. Fortsätt med att trycka på  (peak editor). Fortsätt med att föra den röda linjen till den valda piken. Välj piken genom att trycka på t.ex. , vilket leder till att piken blir svart. Genom att välja var piken börjar/slutar tryck på  / . Zooma in tills startpunkten/slutpunkten hittas, och för den röda linjen till den önskade punkten på baslinjen. Tryck sedan på  (move selected point), för att ändra på punktens läge. Gör detta tills startpunkten/slutpunkten är korrigerade. När hela kromatogrammet är korrigerat, tryck på nytt på . Pikareorna kan sedan hittas genom att trycka på  (make report).

## RAPPORTERING

- 1) Beskriv kort jonkromatografi och funktionsprincipen för separationskolonnen och supressorkolonnen.
- 2) Identifiera pikarna, kromatogrammet ska finnas med i rapporten.
- 3) Beräkna koncentrationerna av  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  och  $\text{SO}_4^{2-}$  med hjälp av kalibreringskurvor. Beräkna kalibreringslinjens ekvation med minsta kvadratmetoden och använd den för koncentrationsberäkningarna.
- 4) Förklara varför man kan göra extraktionen med vatten?

## Bilaga 2

### Frågeformulär om arbete 2

Ta ställning till följande påståenden:

- 1 håller inte alls med
- 2 håller delvis inte med
- 3 hade igen betydelse
- 4 håller delvis med
- 5 håller helt med

1      2      3      4      5

1. Laborationen stödde min förståelse av jonkromatografi:

--	--	--	--	--

2. Kalibreringens betydelse och utförande framgick bra:

--	--	--	--	--

3. Laborationens svårighetsgrad var passlig:

--	--	--	--	--

Svara kort på följande frågor:

4. Vad borde ändras på arbetsbeskrivningen?

--

5. Hurdan roll borde läraren ha under laborationen?

--

6. Andra kommentarer.

--

**Bilag**

## Bestämning av ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) i ett salt med jonbyte

På grund av att  $\text{NH}_4^+$  är en mycket svag syra kan den inte direkt bestämmas med syra-bas titrering. I det följande bestäms  $\text{NH}_4^+$  därför med en starkt sur katjonbytare, Dowex 50-X8.

### ***ARBETSBESKRIVNING***

Obs! Jonbytaren bör alltid vara fylld med vatten.

- 1) Analyslösningen späds till 100 ml i en mätflaska.
- 2) Låt 50 ml 3 M HCl passera jonbytaren. Tvätta sedan jonbytaren med 200 ml destillerat vatten i små portioner.
- 3) Låt ytterligare 10 ml destillerat vatten passera jonbytare och samla upp eluatet. Eluatet titreras med 0.05 M NaOH och några droppar metylrött som indikator för att kontrollera att eluatet inte innehåller HCl. Färgomslaget bör ske från ljusrött till ljusgult med bara en droppe NaOH.

- 4) Tillsätt 25 ml analyslösning till jonbytaren och samla upp eluatet i en titreringskolv. Analysen får inte rinna snabbare än 5 ml/min (kontrollera med mensur).
- 5) Tvätta jonbytaren med 50 ml destillerat vatten som samlas upp i samma titreringskolv. Tillsätt några droppar metylrött och titrera till fullständigt omslag med 0.05 M NaOH.

## ***RAPPORTERING***

Utförliga beräkningar med alla mellansteg och analysdata bör ingå i rapporten.

- 1) Bestäm massan  $\text{NH}_4^+$  (mg) i hela provet.
- 2) Ange reaktionslikheterna vid jonbyte och titrering.